

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 127, № 6

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

- Л. М. Глускин. Полугруппы и кольца линейных преобразований 1151
- В. Ерохин. К теории конформных и квазиконформных отображений многих связных областей 1155
- С. И. Зуховицкий и Г. И. Эскин. Некоторые замечания о наилучшем приближении дифференциальных уравнений полиномами 1158
- Т. М. Карасева. Признак ограниченности и точная оценка мультипликаторов решений уравнения Хилла 1161
- М. И. Каргаполов. Некоторые вопросы теории нильпотентных и разрешимых групп 1164
- В. Н. Лагунов. О наибольшем шаре, вложенном в замкнутую поверхность 1167
- Г. Пестов и В. Ионин. О наибольшем круге, вложенном в замкнутую кривую 1170
- А. Д. Тайманов. О классе моделей, замкнутом относительно прямого произведения 1173
- С. Н. Черников. Некоторые классы групп с условиями конечности 1176
- А. А. Шаршанов. Обобщение теоремы Флоке на нелинейные уравнения 1179

ГИДРОМЕХАНИКА

- Д. В. Шарикадзе. Автомодельные движения и точечный взрыв в магнитной газодинамике при бесконечной проводимости газа 1183

ФИЗИКА

- В. М. Брейтман. Метод приближенного расчета ионных оптических систем с учетом пространственного заряда посредством моделирования в трехмерной электролитической ванне 1187
- А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович и А. М. Саржевский. О поляризации флуоресценции сложных молекул со спектрами, не подчиняющимися правилу зеркальной симметрии 1191
- В. А. Фок и Ф. М. Куни. О введении «гасящей» функции в дисперсионные соотношения 1195

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- И. И. Абкевич. Распределение медленных ловушек на поверхности германия и кремния по временам релаксации 1199

Л. Д. Дудкин. К вопросу об образовании полупроводниковых фаз в системах с переходными металлами	12
А. И. Лукомская. Приближенный анализ напряженного состояния резиновых образцов, испытываемых на раздир различными методами	12
Н. М. Ростовцев. О роли кавитации при ультразвуковой обработке твердых тел	12

ХИМИЯ

К. А. Андрианов и Л. И. Макарова. О синтезе двухатомных спиртов силоксанового ряда. Взаимодействие хлорметилдиметилхлорсилана и бис(хлорметил)тетраметилдисилоксана с гликолятом натрия	12
Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова и И. А. Перфильева. Присоединение фенилфосфина к непредельным соединениям	12
А. В. Волохина и Г. И. Кудрявцев. Поликонденсация аминоксантовой, аминокеларгоновой и аминокундекановой ω -аминокислот в твердой фазе	12
Н. Н. Ворожцов-мл., Г. Г. Якобсон и Т. Д. Рубина. О механизме аминирования фторхлорбензолов амидами металлов и водным аммиаком	12
Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт и З. Ф. Кузнецова. Влияние добавок элементов второй группы периодической системы на активность алюмохромо-вых катализаторов ароматизации	12
С. Б. Саввин. Фотометрическое определение Th и U с реагентом арсеназо III . .	12
А. В. Толпчиев, Х. Я. Орлов и Я. М. Паушкин. Изомеризация нормальных парафиновых углеводородов состава C_{15} — C_{18} на сульфидных катализа-торах	12

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. С. Бобович и В. В. Перекалин. Исследование строения некоторых произ-водных этилена и стирола методом комбинационного рассеяния света	12
В. И. Гольдманский. Температурная зависимость скорости процессов типа об-ратной спонтанной предиссоциации.	12
А. Н. Дрёмин и П. Ф. Похил. Ширина зоны химической реакции детонационной волны тротила	12
В. Р. Линде. Изучение адсорбционных свойств шпинелей $CoMn_2O_4$, $MnCo_2O_4$ и окислов Mn_2O_3 и Co_2O_3	12
В. И. Малкин и В. В. Покидышев. Определение относительной подвижности ионов щелочных металлов в силикатных расплавах	12
А. Я. Потемкин, В. И. Потапов и Д. А. Петров. К вопросу об изучении по-движности ионов меди в германии	12
И. М. Пронман, В. А. Шалашов, А. Х. Брегер и Ю. А. Зубов. Распад карбид-ной фазы белого чугуна-цементита под действием нейтронного облучения . .	12

ГЕОЛОГИЯ

Ф. С. Алиев. К вопросу о диагенезе глинистых пород Бакинского архипелага .	126
Г. А. Булкин и В. С. Пономарь. О минеральном составе и генезисе отложений современного пляжа Западного берега Крыма	126
В. И. Копорулин. Вторичные изменения пород угленосной толщи Чаданского месторождения Тувинского прогиба и проявления послееюрского маг-матизма в этом районе	126
Н. И. Семенович. Типы слоистости донных отложений Ладожского озера . .	127

ПЕТРОГРАФИЯ

Н. В. Логвиненко и Г. В. Карпова. Конкреционные образования таврического флиша Крыма	127
--	-----

ЛИТОЛОГИЯ

А. И. Цветков, Е. П. Вальяшихина и А. Д. Ласькова. Новое в термографии гиббсита	128
---	-----

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

М. В. Куликов. О зоогеографическом районировании северной части казан-ского моря	128
--	-----

ГИДРОБИОЛОГИЯ

А. Г. Родина. Бактериопланктон зон зарослей в озерах — кормовая база водных беспозвоночных	128
--	-----

Микробиология

- К. А. Гар, Н. В. Евтеева и Е. И. Андреева. О фунгицидной активности δ -изомера и смесей δ - и γ -изомеров гексахлорциклогексана 1290

Физика

- Р. Г. Костяновский и С. П. Ярмоненко. Сравнительный анализ биологического действия ионизирующих излучений и метил-бис-(β -хлорэтил)-амин (HN2) в широком диапазоне доз 1294

Химия

- П. А. Колесников и Е. И. Петроченко. О свободных радикалах при пероксидазном окислении и фотоскислении *p*-крезола 1297

Физиология растений

- И. И. Туманов, О. А. Красавцев и Н. Н. Хвалин. Повышение морозостойкости березы и черной смородины до -253° путем закаливания 1301

Биология

- Д. В. Наумов. О параллельности путей эволюции в разных классах метаболитических кишечнополостных 1304

Физиология

- Б. И. Ходоров. Изменения силы безусловного рефлекса как основа для образования временной нервной связи 1308

Эмбриология

- С. Н. Оленев. К эмбриональному гистогенезу пигментного эпителия сетчатки 1312

Паразитология

- Б. Р. Брускин. Гистохимическое исследование гликогена у сибирской двуустки 1315
 Е. М. Карманова. О биологическом цикле нематоды *diostophyme renale* (Goeze, 1782) 1317
 Г. А. Штейн. К вопросу о жизненном цикле и условиях обитания нематоды *Rhabdochona denudata* (Dujardin, 1845) 1320
 Указатель статей к тому 127:
 Систематический I-X
 Алфавитный XI-XIII

CONTENTS

Pages

MATHEMATICS

- L. M. Gluskin. Semigroups and rings of linear transformations 1151
 V. Erokhin. On the theory of conformal and quasiconformal mapping of multiply connected regions. 1155
 S. I. Zukhovitskii and G. I. Eskin. Some remarks on the best approximation of differential equations by polynomials 1158
 T. M. Karaseva. Boundedness test and the exact evaluation of the multipliers of solutions to Hill's equations 1161
 M. I. Kargapolov. Some problems in the theory of nilpotent and solvable groups 1164
 V. N. Lagunov. On the highest possible sphere imbedded in a given closed surface. 1167
 G. Pestov and V. Ionin. On the largest possible circle imbedded in a given closed curve. 1170
 A. D. Taimanov. Class of models closed with respect to direct union 1173
 S. N. Chernikov. Some classes of groups with conditions for finiteness 1176
 A. A. Sharshanov. Extension of Floe's theorem to nonlinear equations 1179

FLUID MECHANICS

- D. V. Sharikadze. Automodel motions and point explosion in magnetic gas dynamics for a gas of infinite conductivity 1183

PHYSICS

- V. M. Breitman. A method for an approximate calculation of ionic optical systems with allowance for the space charge, based on modelling in a three-dimensional electrolytic bath. 1187

1147

A. N. Sevchenko, G. P. Gurinovich and A. M. Sarzhevskii. Polarization of the fluorescence of compound molecules with spectra defying the reflection symmetry rule.	11
V. A. Fok and F. M. Kuni. Introduction of a «quenching» function into dispersion relations.	11

TECHNICAL PHYSICS

I. I. Abakevich. Distribution of slow traps on the surface of germanium and silicon with reference to the time of relaxation	11
L. D. Dudkin. On the formation of semiconducting phases in systems containing transition metals	12
A. I. Lukomskaia. Approximate analysis of the stressed state of rubber samples tested for tear resistance by different methods	12
N. M. Rosfoltsev. The role of cavitation in ultrasonic treatment of solids	12

CHEMISTRY

K. A. Andrianov and L. I. Makarova. Synthesis of diatomic alcohols of the siloxane series. I. Reaction of chloromethyldimethylchlorosilane and bis(chloromethyl)tetramethyldisiloxane with sodium glycolate	12
B. A. Arbuzov, G. M. Vinokurova and I. A. Perfilieva. Addition of phenylphosphine to unsaturated compounds	12
A. V. Volokhina and G. I. Kudriavtsev. Polycondensation of some ω -aminoacids (aminoenantic, aminopelargonic and aminoundecanic) in the solid phase.	12
N. N. Vorozhtsov, G. G. Jacobson and T. D. Rubina. Mechanism of fluorochlorobenzene amination by metal amides and aqueous ammonia	12
B. A. Kazanskii, M. I. Rosengart and Z. F. Kuznetsova. The effect of added elements from the second group of the periodic system upon the activity of aluminium-chromium catalysts in aromatization reactions	12
S. B. Savvin. Photometric estimation of thorium and uranium with arsenazo III reagent	12
A. V. Topchiev, Kh. J. Orlov and J. M. Paushkin. Isomerization of normal C_{15} — C_{18} paraffins on sulphide catalysts	12

PHYSICAL CHEMISTRY

J. S. Bobovich and V. V. Perekalin. An investigation of the structure of some ethylene and styrene derivatives by means of Raman spectra	123
V. I. Gol'danskii. The rate of reverse spontaneous dissociation processes as dependent on temperature	124
A. N. Dremine and P. F. Pokhil. The width of the chemical reaction zone in a trotyl detonation wave	124
V. R. Linde. A study of the absorption properties of $CoMn_2O_4$, and $MnCo_2O_4$ spinels and of Mn_3O_4 and Co_3O_4	124
V. I. Malkin and V. V. Podkidyshev. Determination of the relative mobility of alkali metal ions in silicate melts	125
A. J. Potemkin, V. I. Potapov and D. A. Petrov. A contribution to the study of copper ion mobility in germanium	125
I. M. Pronman, V. A. Shalashov, A. Kh. Breger and Iu. A. Zubov. Decomposition of the carbide phase of white cast iron-cementite under the action of neutron rays.	125

GEOLOGY

F. S. Aliev. A contribution to the problem as to the diagenesis of argillaceous rocks of the Baku archipelago	126
G. A. Bulkin and V. S. Ponomar. On the mineralogical composition and genesis of the modern beach deposits of the western coast of the Crimea	126
V. I. Koporulin. Secondary variations in rocks of the coal-bearing series of the Chadán deposit of the Tuva downwarping, and manifestations of Post-jurassic magmatism in this region	126
N. I. Semenovitch. Types of schistosity of bottom deposits of Ladoga lake	127

PETROGRAPHY

N. V. Logvinenko and G. V. Karpova. Concretional forms of the Tauric flysh of the Crimea.	127
---	-----

LITHOLOGY

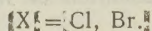
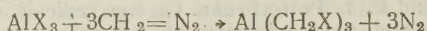
A. I. Tsyetkov, E. P. Valiashikhina and A. D. Laskova. Recent data concerning the thermography of gypsate	128
---	-----

	Pages
LEONTOLOGY	
M. V. Kulikov. On the zoogeographic regional subdivision of the northern part of the Kazanian Sea	1283
PROBIOLOGY	
A. G. Rodina. Bacterioplankton in lacustrine overgrowth zones, as a food base for aquatic invertebrates.	1286
MICROBIOLOGY	
K. A. Gar, N. V. Evteeva and E. I. Andreeva. On the fungicidal activity of the δ -isomere and the mixture of δ - and γ -isomers of hexachlorocyclohexane	1290
BIOPHYSICS	
R. G. Kostianovski and S. P. Yarmonenko. A comparative analysis of the biological effect of ionizing radiation and methyl-bis-(β -chloroethyl)-amine (HN2) within a large range of doses	1294
BIOCHEMISTRY	
P. A. Kolesnikov and E. I. Petrochenko. On free radicals accompanying peroxidase oxidation and photooxidation of <i>n</i> -cresol	1297
PLANT PHYSIOLOGY	
I. I. Tumanov, O. A. Krasavtsev and N. N. Khvalin. An increase in frost resistance to -253°C , attained in the birch and black currant by the hardening method.	1301
ECOLOGICAL PHYSIOLOGY	
D. V. Naumov. On the parallelism in the paths of evolution in different classes of metagenetic Coelenterata	1304
PHYSIOLOGY	
B. I. Khodorov. Variation in the force of an unconditioned reflex, as the basis for formation of temporary nervous connection (conditioned reflex)	1308
EMBRYOLOGY	
S. N. Olenov. On the embryonic histogeny of the pigmented layer of retina epithelium.	1312
PARASITOLOGY	
B. P. Bruskin. A histochemical investigation of glycogen in <i>Opisthorchis felinus</i>	1315
E. M. Karmanova. On the biological cycle of the nematode <i>Diectophyme renale</i> (Goeze, 1782)	1317
G. A. Shtein. A contribution to the problem of life cycle and habitation conditions of the nematode <i>Rhabdochona denudata</i> (Dujardin, 1845)	1320

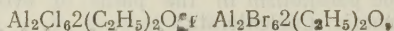
214

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

В № 6 тома 118, стр. 1121 этого журнала за 1958 год была опубликована наша статья (Л. Альмаши, И. Фельмери и А. Ганц) в которой мы сообщили, что при действии диазометана в эфирном растворе на хлористый, соответственно бромистый, алюминий получают галоидметильные производные алюминия по схеме:



При дальнейшем исследовании эти результаты не подтвердились. Вещество с т. пл. 32—33°, перегоняющееся при 108—109°/1,5 мм и вещество с т. пл. 47—48°, перегоняющееся при 113—120°/0,7 мм, принятые нами соответственно за $\text{Al}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ и $\text{Al}(\text{CH}_2\text{Br})_3$, в действительности представляют собой эфирные комплексы хлористого и бромистого алюминия:



уже известные вещества^(1,2). Точки плавления их по литературным данным совпадают с нашими. Однако в литературе⁽²⁾ отмечалось, что комплекс при перегонке разлагается. Наши наблюдения противоречат этому, так как комплексы хорошо перегоняются при глубоком вакууме в токе очищенного от кислорода сухого азота.

Найдено %: С 22,68; 23,00; Н 4,53; 4,95; Al 12,60; 12,98; Cl 52,01; 51,65
 $\text{Al}_2\text{Cl}_6\cdot \text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2$. Вычислено %: С 23,15; Н 4,85; Al 13,00; Cl 51,22

Найдено %: С 14,00; 13,76; Н 2,70; 2,80; Al 8,00; 8,15; Br 69,85; 70,05
 $\text{Al}_2\text{Br}_6\cdot \text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2$. Вычислено %: С 14,10; Н 2,95; Al 7,91; Br 70,32

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИЛ, 1949, стр. 60. ² W. Plotnikow, Chem. Zbl., 2, 133 (1907); Chem. Zbl., 1, 492 (1909).

Л. Альмаши
 И. Фельмери
 А. Ганц

Л. М. ГЛУСКИН

ПОЛУГРУППЫ И КОЛЬЦА ЛИНЕЙНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 25 IV 1959)

В настоящей заметке изложены некоторые результаты о полугруппах линейных преобразований. Методы теории полугрупп применяются для изучения колец линейных преобразований и абстрактных колец. Основным аппаратом является использование свойств вполне простых идеалов мультипликативной полугруппы кольца.

1. Пусть $A = (F, A)$ — F -пространство над некоторым телом F ; A^* — сопряженное ему пространство ⁽¹⁾; $P(F, A)$ — кольцо всех эндоморфизмов пространства A ; $F_0(F, A)$ — подкольцо $P(F, A)$, состоящее из всех эндоморфизмов пространства A в свои конечномерные подпространства.

Для любых $x \in A$, $f \in A^*$ значение формы f в точке x («скалярное произведение») будем обозначать через $[x, f]$. Пусть a — полулинейное преобразование пространства $A = (F, A)$ на $B = (H, B)$ такое, что $(\lambda x) a = \lambda \phi \cdot (xa)$ для любых $\lambda \in F$, $x \in A$, где ϕ — изоморфизм тела F на тело H . Через a^* обозначим однозначно определенное полулинейное преобразование пространства A^* на B^* , удовлетворяющее при любых $x \in A$, $f \in A^*$ условию $[xa, fa^*] = [x, f] \phi$. Аналогично для эндоморфизма $c \in P(F, A)$ через c^* обозначим эндоморфизм пространства A^* , удовлетворяющий при любых $x \in A$, $f \in A^*$ условию $[xc, fc^*] = [x, f]$ ⁽¹⁾.

Мультипликативную полугруппу произвольного кольца S будем обозначать через mS . Если S — подполугруппа mS , то через pS обозначим подкольцо S , порожденное полугруппой S .

2. Пусть A_1^* — подпространство A^* , удовлетворяющее условию: для каждого $x \in A \setminus 0$ найдется такая форма $f \in A_1^*$, что $[x, f] \neq 0$. Через $P(F, A, A_1^*)$ обозначим подкольцо кольца $P(F, A)$, состоящее из всех эндоморфизмов $c \in P(F, A)$, для которых $A_1^* c \in A_1^*$, через (E, A, A_1^*) — множество, состоящее из нуля и всех эндоморфизмов $c \in P(F, A, A_1^*)$, отображающих пространство A в его одномерные подпространства.

Каждому одномерному подпространству A_x пространства A взаимно-однозначно сопоставим некоторый индекс x , одномерному подпространству $A_i^* \subseteq A^*$ — индекс i . Выберем произвольно по одному ненулевому элементу $e_x \in A_x$, $f_i \in A_i^*$.

Теорема 1. (F, A, A_1^*) является вполне простой полугруппой над mP с определяющей матрицей $p_{xi} = [e_x, f_i]$ ⁽²⁾.

Все полугруппы (F, A, A_1^*) являются правыми идеалами полугруппы $mP(F, A)$. (F, A, A_1^*) является единственным минимальным двусторонним идеалом полугруппы $mP(F, A, A_1^*)$. $p(F, A, A_1^*) = P_0(F, A) \cap P(F, A, A_1^*)$. Если $r(A)$ (ранг пространства A) конечен, то единственной полугруппой (F, A, A_1^*) является полугруппа (F, A, A^*) всех эндоморфизмов пространства A в свои одномерные подпространства.

3. Пусть α — полулинейное преобразование пространства $A = (F, \varphi_a)$ на $B = (H, B)$. Отображение φ_a

$$s\varphi_a = \alpha^{-1}sa \quad (s \in P(F, A))$$

является, очевидно, изоморфизмом кольца $P(F, A)$ на $P(H, B)$ ⁽²⁾. Отображение (1) является также изоморфизмом всякой подполугруппы и подкольца кольца $P(F, A)$ на некоторую подполугруппу или подкольцо кольца $P(H, B)$.

Теорема 2. Полугруппы $K_1 = (F, A, A_1^*)$ и $K_2 = (H, B, B_1^*)$ при $r(A) \geq 2$ изоморфны тогда и только тогда, когда существует такое полулинейное преобразование α пространства A на B , что $A_1^* \alpha^* = B_1^*$. Всякий изоморфизм полугруппы K_1 на K_2 имеет при $r(A) \geq 2$ вид (1), где $s \in K$, $A_1^* \alpha^* = B_1^*$; $\varphi_a = \varphi_b$ тогда и только тогда, когда $b = \lambda a$ ($\lambda \in F$).

Доказательство основано на следующей лемме:

Лемма. Пусть $A = (F, A)$, $B = (H, B)$, $r(A) \geq 2$; ϕ — изоморфизм полугруппы mF на mH ; a и b — взаимно-однозначные отображения A на B , A_1^* на B_1^* такие, что $[xa, fb] = [x, f]\phi$ при любых $x \in A$, $f \in A_1^*$. Тогда ϕ является изоморфизмом тела F на тело H , a — полулинейным преобразованием пространства A на B ; $fb = fa^*$ для любой формы $f \in A_1^*$.

4. Среди следствий теоремы 2 отметим следующие предложения. Пусть S_A и S_B — подполугруппы $mP(F, A)$ и $mP(H, B)$, содержащие соответственно (F, A, A_1^*) и (H, B, B_1^*) в качестве двусторонних идеалов.

Теорема 3. Всякий изоморфизм полугруппы S_A на S_B имеет при $r(A) \geq 2$ вид (1) и может быть однозначно продолжен до изоморфизма кольца $P(F, A)$ на кольцо $P(H, B)$.

В частности, всякий изоморфизм полугруппы (F, A, A_1^*) на (F, A, A_2^*) может быть однозначно продолжен до автоморфизма кольца $P(F, A)$.

Обозначим через $S_v(F, A)$ множество всех таких эндоморфизмов $a \in P(F, A)$, что $r(Aa) < v$, где v — конечное или бесконечное кардинальное число. Пусть, далее, $(F, A, A_1^*)_v = S_v(F, A) \cap P(F, A, A_1^*)$. $(F, A, A_1^*)_v$ является двусторонним идеалом полугруппы $mP(F, A, A_1^*)$ и при конечном v — правым идеалом полугруппы $mP(F, A)$. При $v > r(A)$ $(F, A, A_1^*)_v = mP(F, A, A_1^*)$.

Теорема 4. Полугруппы $S_v(F, A)$ и $S_\mu(H, B)$ изоморфны при $r(A) \geq 2$ тогда и только тогда, когда A изоморфно B и $\mu = v$. Всякий изоморфизм полугруппы $S_v(F, A)$ на $S_\mu(H, B)$ имеет вид (1).

Для пространств конечного ранга теорема 4 доказана в ^(3, 4). Аналогичное предложение может быть сформулировано для полугрупп (F, A, A_1^*) . Из теоремы 2 вытекает и ряд других предложений об изоморфизмах полугрупп и колец линейных преобразований и их продолжениях.

5. В полупростых кольцах минимальные правые идеалы колец и только они являются минимальными правыми идеалами их мультипликативных полугрупп. Отсюда вытекает следующая теорема, при доказательстве которой использованы свойства полугрупп с левым делением:

Теорема 5. Пусть C — полупростое кольцо, содержащее минимальный правый идеал A . Тогда $K = C \cdot A$ является вполне простым идеалом полугруппы mC . Каждое из множеств $(G, i\lambda) \subseteq K$ ⁽²⁾ является подкольцом кольца C .

Ряд приведенных ниже теорем указывает на значение колец эндоморфизмов $P(F, A, A_1^*)$ в общей теории колец.

Теорема 6. Пусть C — полупростое кольцо, содержащее минимальный правый идеал A . Если правый аннулятор множества A равен 0, то A является F -пространством над некоторым телом F и существует

морфизм φ кольца C в некоторое кольцо $P(F, A, A_1^*)$, причем

$$(C \cdot A)\varphi = (F, A, A_1^*), \quad p(C \cdot A)\varphi = p(F, A, A_1^*).$$

Теорема 7. Пусть K — вполне простой идеал полугруппы mC , содержащийся во всяком ненулевом двустороннем идеале кольца C . Существует морфизм φ кольца C в некоторое кольцо $P(F, A, A_1^*)$, причем $K_\varphi = (F, A, A_1^*)$, $\mathfrak{P} K_\varphi = \mathfrak{P}(F, A, A_1^*)$.

Заметим, что доказательство теорем 6 и 7 проведено методами теории полугрупп, без использования леммы Шура.

6. Обозначим через \mathfrak{R}_1 класс всех простых колец, содержащих минимальный левый или правый идеал, через \mathfrak{R}_2 — класс всех таких колец C , в которых mC содержит плотно вложенный ^(2, 5) вполне простой идеал (C) .

Теорема 8. Для того чтобы кольцо C было изоморфно некоторому кольцу $p(F, A, A_1^*)$ (см. п. 2), необходимо и достаточно, чтобы $C \in \mathfrak{R}_1$.

Теорема 9. Для того чтобы кольцо C было изоморфно некоторому кольцу $P(F, A, A_1^*)$, необходимо и достаточно, чтобы $C \in \mathfrak{R}_2$.

Теорема 10. Кольцо C тогда и только тогда изоморфно некоторому кольцу $P_0(F, A)$ (см. п. 1), когда $C \in \mathfrak{R}_1$ и C не изоморфно никакому собственному правому идеалу простого кольца C' .

Теорема 11. Кольцо C тогда и только тогда изоморфно некоторому кольцу $P(F, A)$ (см. п. 1), когда $C \in \mathfrak{R}_2$ и $K(C)$ не изоморфно никакому собственному правому идеалу полугруппы $K(C')$ кольца C' класса \mathfrak{R}_2 .

Теорема 12. Для того чтобы кольцо C было изоморфно кольцу (F, A) , необходимо и достаточно, чтобы mC содержала плотно вложенный идеал, изоморфный $mP_0(F, A)$.

Теорема 13. Для того чтобы кольцо C было изоморфно кольцу (F, A) , где A — некоторое пространство конечного ранга, необходимо и достаточно, чтобы C было простым кольцом класса \mathfrak{R}_2 .

Внутренние характеристики колец эндоморфизмов, приведенные в теоремах 10—13, отличны от характеристик этих колец, предложенных Бульфсоном ⁽⁶⁾.

7. Кольцо C называется кольцом с единственным сложением ⁽⁷⁾, если всякий изоморфизм полугруппы mC на полугруппу mC' является изоморфизмом кольца C на кольцо C' . Из теорем 3 и 7 следует:

Теорема 14. Если полугруппа mC содержит собственный вполне простой идеал, входящий во всякий ее ненулевой идеал, то C является кольцом с единственным сложением.

В частности, при $r(A) \geq 2$ все кольца $P(F, A, A_1^*)$, $P(F, A)$, (F, A, A_1^*) , $P_0(F, A)$ являются кольцами с единственным сложением.

Этим, собственно, и объясняется тот факт, что теоремы 9, 11 и 12 сформулированы только в терминах мультипликативных полугрупп соответствующих колец.

8. Подмножество $N \subseteq P(F, A)$ называется n -кратно транзитивным ⁽⁸⁾, если для любых линейно независимых точек $x_1, x_2, \dots, x_n \in A$ и любых $y_1, y_2, \dots, y_n \in A$ найдется такой эндоморфизм $s \in N$, что $x_i s = y_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$). 1-транзитивное множество N называется просто транзитивным.

Теорема 15. Пусть n — любое конечное число, не превосходящее $r(A)$. Полугруппа $(F, A, A_1^*)_{n+1}$ n -кратно транзитивна (см. п. 4).

Теорема 16. Всякая дважды транзитивная подполугруппа полугруппы $mP_0(F, A)$ содержит двусторонний идеал, являющийся транзитивной подполугруппой полугруппы (F, A, A^*) . Всякая транзитивная подполугруппа полугруппы (F, A, A^*) является ее вполне простым правым идеалом.

Отсюда следует:

Теорема 17. Кольцо $\mathfrak{p}(F, A, A_1^*)$ n -кратно транзитивно при l $\text{бom } n \leq r(A)$. Всякое дважды транзитивное подкольцо $C \subseteq P_0(F, A)$ $\text{падает с одним из колец } \mathfrak{p}(F, A, A_1^*)$.

Вместе с теоремой 8 это дает известный результат Джекобсона (1954): всякое простое кольцо, содержащее минимальный левый идеал, изоморфно некоторому дважды транзитивному подкольцу кольца $P_0(F, A)$.

Теорема 18. Всякое транзитивное подкольцо кольца $P_0(F, A)$ является простым.

Аналогичный результат для дважды транзитивных колец получен Джекобсоном (8).

Теорема 19. Если $r(A)$ — простое число и C — транзитивное подкольцо $P(F, A)$, то либо C является телом, либо $C = P(F, A)$.

Ворошиловский горно-металлургический институт

Поступило
8 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Бэр, Линейная алгебра и проективная геометрия, ИЛ, 1955. ² Л. М. Глускин, Матем. сборн., 47 (89), 1 155 (1959). ³ Е. А. Халезов, ДАН, 96, № 2, 2 (1954). ⁴ Л. М. Глускин, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, № 3, 439 (1958). ⁵ Е. С. Ляпин, Теория полугрупп, М., 1959. ⁶ K. G. Wolfson, Am. J. Math. 75, № 2, 358 (1953). ⁷ R. E. Johnson, Proc. Am. Math. Soc., 9, № 1, 57 (1958). ⁸ N. Jacobson, Trans. Am. Math. Soc., 57, № 2, 228 (1945).

В. ЕРОХИН

ТЕОРИИ КОНФОРМНЫХ И КВАЗИКОНФОРМНЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ МНОГОСВЯЗНЫХ ОБЛАСТЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 29 IV 1959)

1. Теорема 1. Пусть D — произвольная однолистная n -связная область расширенной плоскости комплексного переменного z . Пусть $f(z)$ — произвольное однолистное конформное отображение области D на ζ -плоскость. Всегда можно так найти n конформных отображений $f_k = f_k(\zeta_{k-1})$ ($k = 1, 2, \dots, n$; $\zeta_0 = z$, $\zeta_n = \zeta$) некоторых односвязных областей, что исходное отображение представляется как суперпозиция

$$f(z) = f_n(f_{n-1}(\dots(f_1(z))\dots)). \quad (1)$$

при этом можно произвольно упорядочить граничные континуумы C_1, C_2, \dots, C_n области D и потребовать, чтобы при каждом k отображение $\zeta_k = f_k(\zeta_{k-1})$ было конформным и однолистным в односвязной области $D_{k-1,k}$, содержащей область $D_{k-1} = f_{k-1}(\dots(f_1(D))\dots)$ и ограниченной континуумом $C_{k-1,k} = f_{k-1}(\dots(f_1(C_k))\dots)$ ($C_{0,1} = C_1$, $D_0 = D$). Тогда изложение (1) определяется единственным образом с точностью до произвольных дробно-линейных подстановок.

Заметим, что в работах (1-3) для некоторых важнейших канонических конформных отображений конечносвязных областей были найдены итерационные процессы, сводящие отображение к бесконечнократной суперпозиции отображений односвязных областей. Ясно, что теорема 1 сама по себе не умаляет ценности этих результатов, лишь дополняя их с принципиальной стороны; однако теперь возникает новая интересная проблема: для отображений на основные канонические области найти такие эффективные методы последовательного определения отображений $\zeta_k = f_k(\zeta_{k-1})$ в представлении (1), которые не требовали бы априорного знания результирующих отображений.

По существу теорема 1 есть предложение о разделении особенностей аналитических однолистных функций, причем, как таковая, теорема точная: кратность суперпозиции вообще нельзя понизить; благодаря этому теорема находит полезные применения в различных экстремальных задачах.

2. Прежде всего дело касается вопроса о разыскании наилучших (в некотором определенном смысле) способов аппроксимации в общих классах аналитических функций. Некоторые относящиеся сюда результаты содержатся в заметках (4-6), где был использован один частный случай теоремы 1. Для вывода дальнейших результатов, которые я изложу в другом месте, будет существенной следующая теорема 2, обобщающая теорему 1' заметки (4).

Рассмотрим на z -плоскости произвольное замкнутое (возможно, несвязное) множество E . Пусть D_ν ($\nu = 1, 2, \dots$) — области смежности множества E . Будем рассматривать различные области G , содержащие E . Границу области G обозначаем через Γ . Полагаем $\Gamma_\nu = \Gamma \cap D_\nu$. Мы называем область G элементарной окрестностью множества E , если все множества Γ_ν связны.

Элементарную окрестность G множества E назовем канонической окрестностью, если для каждого v , при котором Γ_v непусто, существует такая точка $z_v \in D_v$ (возможно $z_v = \infty$), что Γ_v является некоторой линией уровня гармонической функции Грина $g_{D_v}(z, z_v)$ в области D_v *.

Теорема 2. *Всякую элементарную окрестность G замкнутого множества E можно конформно и однолистно преобразовать в каноническую окрестность G' множества E' , получающегося как образ E при этом преобразовании. Такое отображение единственно с точностью до дробно-линейного.*

3. Укажем еще на некоторые факты, которые получаются с помощью теоремы 1.

Обозначения: $\text{mod}(G)$ — модуль двусвязной области G , равный отношению радиусов r_2/r_1 кольца $r_1 < |z| < r_2$, конформно эквивалентного $c(E)$ — емкость ограниченного замкнутого множества E ; \overline{M} — замыкание множества M ; S_r — круг $|z| < r$.

Теорема 3. *Пусть $f(z)$ — ограниченная аналитическая функция в круге S_1 . Если $c(\overline{f(S_1)}) \leq 1$, то $c(\overline{f(S_r)}) \leq r$, $0 < r < 1$ **.*

Отсюда с помощью теоремы 1, примененной к отображению G в кольцо, следует:

Теорема 4. *Для всякой конечной двусвязной области G , ограниченной континуумами Γ и K (внешний континуум Γ), имеем*

$$\text{mod}(G) \leq \frac{c(\Gamma)}{c(K)}.$$

Теорема 4 позволяет дать простое новое доказательство следующего важного принципа Грётша:

Если из данной односвязной области B выбросить произвольный внутренний континуум C , не разделяющий B и содержащий точки z_1 и z_2 , то для оставшейся двусвязной области G получим

$$\text{mod}(G) \leq e^{2\pi v(\text{th } h_B(z_1, z_2))}$$

(где $h_B(z_1, z_2)$ — гиперболическое расстояние в области B между z_1 и z_2).

$v(r) = \frac{K(\sqrt{1-r^2})}{4 \cdot K(r)}$, $K(r) = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-r^2x^2)}}$, причем равенство достигается, когда C — дуга $[z_1, z_2]$ геодезической линии в смысле гиперболической метрики в области B .

Для доказательства принципа Грётша достаточно отобразить конформно область B на такой эллипс, чтобы точки z_1, z_2 перешли в фокусы, и затем применить теорему 4, учитывая также, что емкость всякого континуума не меньше $1/4$ его диаметра.

4. Представляют интерес (особенно с точки зрения дифференциальных уравнений) обобщения теоремы 1 на различные классы квазиконформных отображений. Мы укажем ниже одно из таких обобщений.

Пусть $\zeta = f(z) = f(x + iy) = \xi(x, y) + i\eta(x, y)$ — дифференцируемо (по x и y) с положительным якобианом отображение некоторой области D . Искажение $p = p(z)$ в конечной *** точке $z = x + iy$ определяется уравнением

$$p + \frac{1}{p} = \frac{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \eta_x^2 + \eta_y^2}{\xi_x \eta_y - \xi_y \eta_x}.$$

* Здесь и ниже в теореме 2 предполагается, естественно, что множество E имеет положительную емкость.

** Эта теорема, прямо не связанная с теоремой 1, играет здесь роль леммы. На сколько мне известно, теорема новая и сообщается здесь впервые; случай равенства не выяснен.

*** В случае $z = \infty$ или $\zeta = \infty$ все определения сводятся к конечным z' и ζ' посредством замены $z' = 1/z$, $\zeta' = 1/\zeta$.

ворят, что отображение Q -квазиконформно в D , если $p(z) \leq Q$, $z \in D$. Если $Q \geq 1$; при $Q = 1$ получается конформное отображение.

Будем говорить, что отображение $\zeta = f(z)$ гладко $m + \delta$ раз (m целое, $0 < \delta \leq 1$) внутри области D , если функции $\xi(x, y)$ и $\eta(x, y)$ имеют в области D все частные производные порядка m , удовлетворяющие условию Гёльдера с показателем δ на каждом замкнутом подмножестве области D . Если к тому же условие Гёльдера выполняется во всей области D , то скажем, что $\zeta = f(z)$ гладко $m + \delta$ раз в замкнутой области \bar{D} .

Теорема 5*. Если $\zeta = f(z)$ — однолистное, Q -квазиконформное, $m + \delta$ раз ($m \geq 1$, $1 > \delta > 0$) гладкое отображение n -связной области D , то найдутся отображения $\zeta_k = f_k(\zeta_{k-1})$, однолистные, Q^2 -квазиконформные и $m + \delta$ раз гладкие, соответственно, в односвязных областях $D_{k-1, k}$ такие, что

$$f(z) = f_n(f_{n-1}(\dots(f_1(z))\dots)).$$

Кроме того, при каждом $k = 1, 2, \dots, n$, исключая единственное k_0 (которое можно назначить заранее), можно фиксировать произвольную область $D_{k-1, k}$, лежащую вместе со своим замыканием в области $D_{k-1, k}$, потребовать, чтобы отображение $\zeta_k = f_k(\zeta_{k-1})$ было в области $D_{k-1, k}$ конформным. Отображение $\zeta_{k_0} = f_{k_0}(\zeta_{k_0-1})$ можно сделать Q -квазиконформным всюду в области D_{k_0-1, k_0} .

Если к тому же отображение $\zeta = f(z)$ гладко $m + \delta$ раз в замкнутой области \bar{D} , то, кроме того, все отображения $\zeta_k = f_k(\zeta_{k-1})$ можно сделать конформными всюду в областях $D_{k-1, k}$ ($k \neq k_0$) **.

Доказательство использует теорему 1 и результаты работ (8, 9).

Отметим также, что по существу из теоремы 5 с помощью теоремы М. А. Лаврентьева вытекает следующая теорема о склеивании.

Теорема 6. Пусть C — простой замкнутый контур с непрерывной кривизной. Пусть $\tau = \tau(t)$ — взаимно-однозначное и взаимно непрерывно дифференцируемое (как функция длины дуги) отображение контура C на себя. Обозначая через I и E , соответственно, внутреннюю и внешнюю по C области, можно утверждать, что существуют однолистные аналитические функции $f_I(z)$ в области I и $f_E(z)$ в области E , производящие конформное отображение областей I и E соответственно на внутренность и внешность некоторой замкнутой непрерывной кривой Жордана такие, что на контуре C имеем $f_I(t) = f_E(\tau)$.

Поступило
26 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Grötzsch, Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., 83, 67 (1931). ² Г. М. Голузин, Матем. сборн., 6 (48), № 3, 377 (1939). ³ М. В. Келдыш, Усп. матем. наук, в. 6, 107 (1939). ⁴ В. Д. Ерохин, ДАН, 120, № 4, 689 (1958). ⁵ В. Д. Ерохин, ДАН, 120, № 5, 949 (1958). ⁶ В. Д. Ерохин, Тр. IV конф. по теории функций комплексного переменного, май 1958 г. (в печати). ⁷ И. Н. Песин, ДАН, 102, № 2, 223 (1955). ⁸ М. А. Лаврентьев, Матем. сборн. 42, № 4, 407 (1935). ⁹ Б. В. Шабат, Матем. сборн., 17 (59), № 2, 193 (1945).

* Мы сохраняем формально обозначения теоремы 1.

** Пользуясь известными теоремами об аппроксимации и компактности, легко сформулировать, отправляясь от теоремы 5, аналогичный результат для общих Q -квазиконформных отображений И. Н. Песина (?).

С. И. ЗУХОВИЦКИЙ и Г. И. ЭСКИН

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О НАИЛУЧШЕМ ПРИБЛИЖЕНИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ПОЛИНОМАМИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 8 V 1959)

1. Пусть в области G ищется решение системы дифференциальных уравнений

$$Lu = f \quad (u = (u_1, \dots, u_n); \quad f = (f_1, \dots, f_n)), \quad (1)$$

удовлетворяющее некоторым граничным условиям $lu|_{\Gamma} = \psi$.

Будем искать приближенное решение системы (1) в виде полинома

$$u_m = \sum_{k=1}^m \xi_k \varphi_k,$$

для которого достигается

$$\rho_m = \inf_{\xi} \max_{\bar{G}} \left\{ \max_{k=1}^m \left| \sum_{k=1}^m \xi_k L \varphi_k - f \right|, \max_{\Gamma} \left| \sum_{k=1}^m \xi_k l \varphi_k - \psi \right| \right\}.$$

где последовательность $\{\varphi_k = (\varphi_{1k}, \dots, \varphi_{nk})\}$ принадлежит заданному классу и $|\varphi_k| = \max |\varphi_{ik}|$.

Мы приходим, таким образом, к задаче чебышевского приближения непрерывной на компакте функции полиномом.

Заметим, что вместо полиномов $u_m = \left(\sum_{k=1}^m \xi_k \varphi_{1k}, \dots, \sum_{k=1}^m \xi_k \varphi_{nk} \right)$ можно для приближения пользоваться полиномами вида

$$u_m = \left(\sum_{k=1}^{m_1} \xi_{1k} \varphi_{1k}, \dots, \sum_{k=1}^{m_n} \xi_{nk} \varphi_{nk} \right).$$

Выбрав на G и на Γ достаточно густые сетки, сведем последнюю задачу к наилучшему приближению системы несовместных линейных алгебраических уравнений, к которой применим, например, алгоритм (1), программированный в (2).

Для оценки погрешности при переходе к сетке можно пользоваться неравенством

$$\rho'_m \leq \rho_m \leq \rho''_m,$$

где ρ_m — величина наименьшего отклонения на сетке; ρ''_m — максимум модуля построенного приближенного полинома на \bar{G} и Γ .

В постановке задачи речь идет об отыскании полиномов фиксированной степени, минимизирующих максимальное отклонение левых частей от правых в системе (1), однако вместе с тем при довольно широком выборе последовательности $\{\varphi_k\}$ легко получается равномерная сходимость этих

приближенных решений к точному при возрастании степеней приближающих полиномов.

2. Рассмотрим, например, задачу Дирихле для уравнения Лапласа некоторой области G с границей Γ :

$$\Delta u = 0, \quad u|_{\Gamma} = f(s). \quad (2)$$

В качестве последовательности $\{\varphi_k(x, y)\}$ возьмем последовательность $\{\cos n\theta, r^n \sin n\theta\}$ (или какую-нибудь другую полную систему гармонических функций) и будем строить полиномы

$$u_m = \sum_{k=1}^m \xi_k \varphi_k(x, y).$$

коэффициенты ξ_k мы определим из условия, чтобы на границе Γ полином u_m наименее уклонялся от функции $f(s)$. Для этого придется взять на Γ сетку и применить алгоритм ⁽¹⁾.

Ясно, что $\max_{\bar{G}} |u - u_m| = \rho_m \rightarrow 0$ при $m \rightarrow \infty$, где u — точное решение. Отметим, что при пользовании алгоритмом ⁽¹⁾ вместе с коэффициентами ξ_k получится и уклонение ρ_m , что даст готовую оценку погрешности.

Аналогично можно решить краевую задачу для бигармонического уравнения

$$\Delta^2 u = 0, \quad u|_{\Gamma} = f_1(s), \quad \frac{\partial u}{\partial n}|_{\Gamma} = f_2(s),$$

если взять, например, в качестве $\{\varphi_k(x, y)\}$ последовательность $\{r^n \cos n\theta, r^n \sin n\theta, r^{n+2} \cos n\theta, r^{n+2} \sin n\theta\}$ и определить коэффициенты ξ_k приближающего полинома так, чтобы

$$\max \left\{ \max_{\Gamma} \left| \sum_{k=1}^m \xi_k \varphi_k - f_1 \right|, \max_{\Gamma} \left| \sum_{k=1}^m \xi_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial n} - f_2 \right| \right\}$$

был наименьшим.

В случае общих эллиптических уравнений можно в качестве последовательности $\{\varphi_k\}$ воспользоваться полными системами частных решений, построенными И. Н. Векуа ⁽³⁾ для широкого класса уравнений.

3. В некоторых задачах удобно в качестве φ_k брать функции, удовлетворяющие не уравнению (как в предыдущем пункте), а граничным условиям. Рассмотрим, например, систему обыкновенных дифференциальных уравнений m -го порядка

$$L y = P_0(x) y^{(m)} + [P_1(x) y^{(m-1)} + \dots + P_m(x) y] = f, \quad (3)$$

где $y = (y_1, \dots, y_n)$; $f = (f_1, \dots, f_p)$, $P_0(x), \dots, P_m(x)$ — непрерывные матрицы n -го порядка, причем $\det P_0(x) \neq 0$ ($0 \leq x \leq l$), с граничными условиями

$$A_{0i} y^{(m-1)}(0) + \dots + A_{m-1,i} y(0) + B_{0i} y^{(m-1)}(l) + \dots + B_{m-1,i} y(l) = 0 \quad (4) \\ (i = 1, \dots, m),$$

где A_{ki} и B_{ki} — числовые матрицы n -го порядка, и пусть однородная система имеет лишь нулевое решение, удовлетворяющее условию (4).

Рассмотрим последовательность

$$\{\varphi_k(x) = (\varphi_{1k}(x), \dots, \varphi_{nk}(x))\}$$

вектор-функций, удовлетворяющих условиям (4) и таких, что последовательность $\{L\varphi_k\}$ плотна в $C(0, l)$; например, пусть $\{\varphi_k\}$ плотна в пространстве m раз дифференцируемых функций, удовлетворяющих усло-

виям (4). Приближенное решение будем искать в виде полиномов

$$y_p(x) = \left(\sum_{i=1}^{p_l} \xi_{li} \varphi_{li}(x), \dots, \sum_{i=1}^{p_n} \xi_{ni} \varphi_{ni}(x) \right),$$

коэффициенты которых определяются из условия минимизации максимального отклонения левых частей от правых в системе (3).

Пусть $y_0(x)$ — точное решение системы (3), удовлетворяющее условиям (4), а $y_p(x)$ — наилучшее приближенное решение полиномами порядка p . Очевидно, $Ly_p - f = L(y_p - y_0) \rightarrow 0$ равномерно на $[0, l]$ при $p \rightarrow \infty$.

В силу сделанных нами предположений об уравнениях и граничных условиях существует непрерывная матрица Грина, так что из $L(y_p - y_0) \rightarrow 0$ следует, что $y_p \rightarrow y_0$ равномерно.

Поступило
3 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Зуховицкий, Матем. сборн., 33 (75), 2 (1953). ² С. И. Зуховицкий, В. Б. Леонова, Наук. зап. Луцкого пед. інст., 6, № 3, 21 (1958).
³ И. Н. Векуа, Новые методы решения эллиптических уравнений, М.—Л., 1948.

МАТЕМАТИКА

Т. М. КАРАСЕВА

**ПРИЗНАК ОГРАНИЧЕННОСТИ И ТОЧНАЯ ОЦЕНКА
МУЛЬТИПЛИКАТОРОВ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЯ ХИЛЛА**

(Представлено академиком И. Г. Петровским 27 IV 1959)

Обозначим через Q_α совокупность всех вещественных периодических функций $q(x)$ ($q(x+T) = q(x)$), квадратично интегрируемых на интервале $(0, T)$ и удовлетворяющих условиям:

$$1) \quad T \int_0^T q^2(x) dx = \alpha, \quad 2) \quad \int_0^T q(x) dx = 0. \quad (1)$$

Совокупность всех обобщенных функций $p(x)$ вида $p(x) = q'(x) + \gamma$, $\gamma \geq 0$, $q \in Q_\alpha$ обозначим через $P_{\alpha\gamma}$. Заметим, что

$$\gamma = \frac{1}{T} \int_0^T p(x) dx.$$

Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$y'' + p(x)y = 0 \quad (p(x) \in P_{\alpha\gamma}, \quad -\infty < x < \infty). \quad (2)$$

Если для всех $p(x) \in P_{\alpha\gamma}$ все решения уравнения (2) являются ограниченными, то будем говорить, что точка (γ, α) принадлежит области устойчивости.

М. Г. Крейн (1) показал, что все точки (γ, α) , для которых

$$\alpha < 2 - \frac{1}{24} T^4 \gamma^2, \quad \gamma \geq 0, \quad (3)$$

принадлежат области устойчивости. Он показал также, что область устойчивости содержит отрезок

$$\gamma = 0, \quad 0 < \alpha < \frac{\pi^2}{4}. \quad (4)$$

Признак (3), очевидно, не является точным, так как при $\gamma = 0$ условие (3) требует большего, чем условие (4).

Ниже будут указаны точные границы области устойчивости.

Для точек (γ, α) , не принадлежащих области устойчивости, найдена верхняя грань $\rho_0(\gamma, \alpha)$ мультипликаторов уравнения (2), когда коэффициент $p(x)$ пробегает множество $P_{\alpha\gamma}$.

Для вычисления ρ_0 использован прямой метод, состоящий в решении соответствующей вариационной задачи. Несколько раньше этим же методом была вычислена (2) верхняя грань мультипликаторов для точек, лежащих на оси $\gamma = 0$ в области неустойчивости $\alpha \geq \pi^2/4$.

Для формулировки полученного результата введем функции r_n
 $= r_n(\alpha / T^4 \gamma^2) \geq 0$ ($n = 1, 2, \dots$), определяемые равенствами

$$\frac{\alpha n^2}{T^4 \gamma^2} = \frac{\int_0^1 \sqrt{\frac{(1-s)(r_n^2+s)}{s}} ds}{\left(\int_0^1 \sqrt{\frac{s}{(1-s)(r_n^2+s)}} ds \right)^3}, \quad \text{если } \frac{\alpha n^2}{T^4 \gamma^2} > \frac{1}{12},$$

$$\frac{\alpha n^2}{T^4 \gamma^2} = (1-r_n^2)^2 \frac{\int_0^\infty \sqrt{\frac{s}{(1+s)^5(r_n^2+s)}} ds}{\left(\int_0^\infty \sqrt{\frac{r_n^2+s}{s(1+s)^3}} ds \right)^3}, \quad \text{если } \frac{\alpha n^2}{T^4 \gamma^2} < \frac{1}{12}.$$

Обозначим далее

$$c_n = \frac{n^2}{T^2 \gamma r_n} \left(\int_0^1 \sqrt{\frac{s}{(1-s)(r_n^2+s)}} ds \right)^2, \quad \text{если } \frac{\alpha n^2}{T^4 \gamma^2} > \frac{1}{12},$$

$$c_n = \frac{n^2}{T^2 \gamma r_n} \left(\int_0^\infty \sqrt{\frac{r_n^2+s}{s(1+s)^3}} ds \right)^2, \quad \text{если } \frac{\alpha n^2}{T^4 \gamma^2} < \frac{1}{12}.$$

Проведем в плоскости $(T\sqrt{\gamma}, \sqrt{\alpha})$ кривые Γ_n (см. сплошные линии на рис. 1), на которых соответственно выполняются равенства $c_n r_n =$. Кривая Γ_1 задается параметрически следующим образом:

$$T\sqrt{\gamma} = \int_0^1 \sqrt{\frac{s}{(1-s)(r_1^2+s)}} ds,$$

$$\alpha = \int_0^1 \sqrt{\frac{s}{(1-s)(r_1^2+s)}} ds \cdot \int_0^1 \sqrt{\frac{(1-s)(r_1^2+s)}{s}} ds$$

$$(0 < r_1 < \infty, \quad \alpha > 1/12 T^4 \gamma^2),$$

$$T\sqrt{\gamma} = \int_0^\infty \sqrt{\frac{r_1^2+s}{s(1+s)^3}} ds,$$

$$\alpha = (1-r_1^2)^2 \int_0^\infty \sqrt{\frac{r_1^2+s}{s(1+s)^3}} ds \cdot \int_0^\infty \sqrt{\frac{s}{(1+s)^5(r_1^2+s)}} ds$$

$$(0 < r_1 < \infty, \quad \alpha < 1/12 T^4 \gamma^2).$$

Легко проверить, что кривая Γ_1 имеет своими концами точки $(T\sqrt{\gamma} = 0, \sqrt{\alpha} = \pi/2)$ и $(T\sqrt{\gamma} = \pi, \sqrt{\alpha} = 0)$ и изображает монотонно убывающую функцию. Кривые Γ_n ($n = 2, 3, \dots$) получаются из кривой Γ_1 простым преобразованием подобия с коэффициентом n .

Проведем далее в плоскости $(T\sqrt{\gamma}, \sqrt{\alpha})$ кривые Γ'_n (пунктирные линии на рис. 1), на которых соответственно выполняются равенства $c_n = r_n$. Кривая Γ'_1 задается параметрически следующим образом:

$$T\sqrt{\gamma} = \frac{1}{r_1} \int_0^\infty \sqrt{\frac{r_1^2+s}{s(1+s)^3}} ds,$$

$$\alpha = \left(\frac{1-r_1^2}{r_1^2} \right)^2 \int_0^\infty \sqrt{\frac{r_1^2+s}{s(1+s)^3}} ds \cdot \int_0^\infty \sqrt{\frac{s}{(1+s)^5(r_1^2+s)}} ds \quad (0 < r_1 < 1).$$

Легко проверить, что кривая Γ'_1 начинается в точке $(T\sqrt{\gamma} = \pi, \alpha = 0)$ и изображает монотонную неограниченно возрастающую функцию. Кривые Γ'_n ($n = 2, 3, \dots$) получаются из кривой Γ'_1 простым преобразованием подобия с коэффициентом n . Область плоскости $(T\sqrt{\gamma}, \sqrt{\alpha})$, лежащую над кривыми Γ_n, Γ'_n , обозначим через D_n ($n = 1, 2, \dots$).

Теорема 1. Область, состоящая из всех точек, не принадлежащих одной из замкнутых областей D_n ($\bar{D}_n = D_n + \Gamma_n + \Gamma'_n$, $n = 1, 2, \dots$), является областью устойчивости.

На рис. 1 область устойчивости заштрихована.

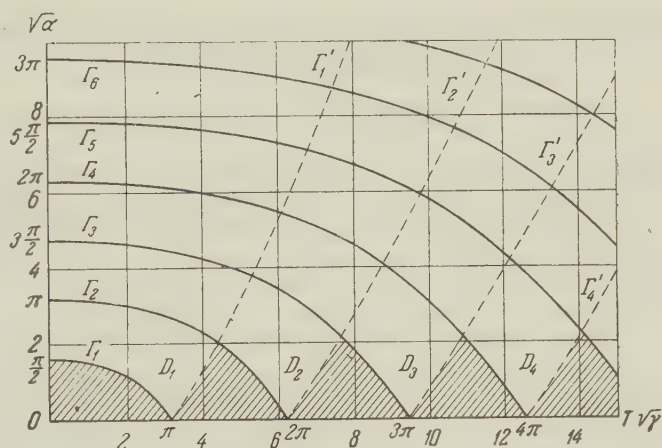


Рис. 1

Каждая точка $(T\sqrt{\gamma}, \sqrt{\alpha})$, не лежащая в области устойчивости, принадлежит, как легко видеть, конечному множеству областей D_n ($n_1 \leq n \leq n_2$), где n_1 и n_2 зависят от положения точки $(T\sqrt{\gamma}, \sqrt{\alpha})$.

Теорема 2. Верхняя грань ρ_0 модулей мультипликаторов уравнения (2), когда коэффициент $p(x)$ пробегает $P_{\alpha\gamma}$, равняется

$$\rho_0 = \max_{n_1 \leq n \leq n_2} |\rho_n|,$$

где

$$|\rho_n| = \exp \left\{ \frac{n}{V c_n} V(1 - r_n c_n)(c_n + r_n) \int_0^1 \frac{1}{r_n c_n - s} \sqrt{\frac{s}{(1-s)(r_n^2 + s)}} ds \right\},$$

если $\frac{\alpha n^2}{T^4 \gamma^2} > \frac{1}{12},$

$$|\rho_n| = \exp \left\{ \frac{n}{V c_n} V(1 - r_n c_n)(c_n - r_n) \times \right. \\ \left. \times \int_0^1 \frac{1}{r_n(r_n - c_n) + s(1 - r_n^2)} \sqrt{\frac{r_n^2 + s(1 - r_n^2)}{s(1 - s)}} dt \right\}, \text{ если } \frac{\alpha n^2}{T^4 \gamma^2} < \frac{1}{12}$$

интегралы понимаются в смысле главных значений).

Автор выражает благодарность М. Г. Крейну за полезные советы и обсуждение работы.

Харьковский автомобильно-дорожный институт

Поступило
23 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Г. Крейн, Прикл. матем. и мех., 19, 641 (1955). ² Т. М. Карасева, ДАН, 121, 34 (1958).

М. И. КАРГАПОЛОВ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ НИЛЬПОТЕНТНЫХ И РАЗРЕШИМЫХ ГРУПП

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 27 IV 1959)

1. В теории обобщенных разрешимых и обобщенных нильпотентных групп путем наложения условий, главным образом, коммутативности и конечности выделены и изучаются различные классы групп. Представляет интерес исследование связей между этими классами. В п. 2 настоящей работы построением соответствующего примера устанавливается, что произвольная локально нильпотентная группа не обязана быть RN^* -группой. В частности, RN^* -группой не обязана быть произвольная радикальная группа. Тем самым дается отрицательное решение проблемы 15.1.1. из [1].

В п. 3 рассматриваются локально разрешимые группы конечного ранга. Здесь доказано (теорема 1), что в каждой локально разрешимой группе конечного ранга содержится подгруппа конечного индекса, коммутант которой обладает возрастающим центральным рядом.

В ряде работ ([3], [4] и др.) известные теоремы Ф. Холла о существовании полной силовской базы и дополняемости силовских подгрупп конечной разрешимой группы переносились на различные классы периодических локально разрешимых групп. Вопрос о справедливости теорем Холла для произвольных периодических локально разрешимых групп оставался открытым.

В п. 4 (пример 2) установлено, что даже для периодических разрешимых групп теоремы Холла не имеют места.

В работе используются обозначения обзорных статей [1], [2].

2. Определения. Пусть \mathcal{M} и \mathcal{N} — произвольные группы, приче группу \mathcal{N} считаем регулярно представленной подстановками, переставляющими символы $\sigma \in \mathcal{M}$. Каждому $\sigma \in \mathcal{M}$ сопоставим группу \mathcal{M}_σ , изоморфную группе \mathcal{M} , и рассмотрим прямое произведение $\overline{\mathcal{M}} = \prod_{\sigma \in \mathcal{M}} \mathcal{M}_\sigma$. Для каж

дой пары символов σ и δ так отметим некоторое изоморфное соответствие $\varphi_{\sigma\delta}$ между группами \mathcal{M}_σ и \mathcal{M}_δ , чтобы, во-первых, для произвольных $\sigma, \delta, \tau \in \mathcal{M}$ выполнялось соотношение $\varphi_{\sigma\delta} = \varphi_{\sigma\tau} \cdot \varphi_{\tau\delta}$, и, во-вторых, для любого $\sigma \in \mathcal{M}$ $\varphi_{\sigma\sigma}$ было тождественным преобразованием группы \mathcal{M}_σ .

Тогда сплетением $\mathcal{G} = S(\mathcal{M}, \mathcal{N})$ групп \mathcal{M} и \mathcal{N} называется группа порожденная группами $\overline{\mathcal{M}}$ и \mathcal{N} , удовлетворяющими следующим дополнительным соотношениям: если элемент $B \in \mathcal{N}$, рассматриваемый как подстановка, переводит символ σ в δ , то для любого $A \in \mathcal{M}_\sigma$ имеет место равенство $B^{-1}AB = \varphi_{\sigma\delta}(A)$ (см., например, [2]).

Пусть теперь $\mathcal{M}_0, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_\alpha, \dots$ — трансфинитная последовательность групп и $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\alpha, \dots$ — трансфинитная последовательность, каждый член которой равен $+1$ или -1 , $\alpha < \gamma$.

Положим $\mathcal{G}_1 = S(\mathcal{M}_0, \mathcal{M}_1)$, если $\varepsilon_1 = 1$, или $\mathcal{G}_1 = S(\mathcal{M}_1, \mathcal{M}_0)$, если $\varepsilon_1 = -1$. Пусть уже построены все группы \mathcal{G}_β для $\beta < \alpha$. Можно считать, что при $\beta_1 < \beta_2 < \alpha$ справедливо включение $\mathcal{G}_{\beta_1} \subset \mathcal{G}_{\beta_2}$.

Если α — предельное порядковое число, то положим $\mathfrak{G}_\alpha = \sum_{\beta < \alpha} \mathfrak{G}_\beta$. Если существует $\alpha - 1$, то в качестве \mathfrak{G}_α возьмем сплетение $S(\mathfrak{G}_{\alpha-1}, \mathfrak{U}_\alpha)$ и $\varepsilon_\alpha = 1$ или сплетение $S(\mathfrak{U}_\alpha, \mathfrak{G}_{\alpha-1})$ при $\varepsilon_\alpha = -1$. Группу $\mathfrak{G}_\gamma = \mathfrak{G} = S(\mathfrak{U}_0, \mathfrak{U}_1, \dots, \mathfrak{U}_\alpha, \dots; \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\alpha, \dots)$, $\alpha < \gamma$, назовем сплетением групп \mathfrak{U}_α .

Отметим, что по аналогии с изложенным выше определяется общее сплетение групп \mathfrak{U}_α , зависящее от наборов символов $\varepsilon_\alpha = \pm 1$, групповых представлений T_α и так называемых симметрических произведений π_α .

Пример 1. Рассмотрим $\mathfrak{G} = S(\mathfrak{U}_0, \mathfrak{U}_1, \dots, \mathfrak{U}_\alpha, \dots; \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\alpha, \dots)$, где — циклическая группа простого порядка p , $\varepsilon_\alpha = -1$, α пробегает все трансфинитные числа, меньшие первого трансфинитного числа γ_0 нечетной мощности.

Группа \mathfrak{G} является локально конечной p -группой, не обладающей возрастающими нормальными рядами с абелевыми факторами. Отсюда следует, что:

А. Произвольная локально нильпотентная группа не обязана быть N^* -группой.

Тем более, RN^* -группой не обязана быть произвольная радикальная группа.

Это предположение является отрицательным ответом на вопрос 15.1.1 (2).

3. Теорема 1. В каждой локально разрешимой группе \mathfrak{G} конечного ранга содержится подгруппа конечного индекса, коммутант которой обладает возрастающим центральным рядом.

При доказательстве теоремы 1 используются результаты А. И. Мальцева (6), В. С. Чарина (6) и Д. А. Супруненко (7).

Теорема 2. Периодическая локально разрешимая группа \mathfrak{G} тогда и только тогда имеет конечный ранг, когда ранги силовских p -подгрупп группы \mathfrak{G} конечны и ограничены в совокупности.

4. Пример 2. Пусть \mathfrak{U}_β — группа, порожденная элементами $B_\beta, A_{\beta 1}, A_{\beta 2}, \dots, A_{\beta \alpha}, \dots$, $\alpha < \gamma_0$, удовлетворяющими следующим определяющим соотношениям: $B_\beta^2 = A_{\beta \alpha}^3 = 1$, $B_\beta A_{\beta \alpha} B_\beta = A_{\beta \alpha}^{-1}$, $\alpha < \gamma_0$, где γ_0 , как и выше, означает первое трансфинитное число нечетной мощности.

Обозначим через $\overline{\mathfrak{G}}$ полное прямое произведение групп \mathfrak{U}_β , $\beta < \gamma_0$. В группе $\overline{\mathfrak{G}}$ рассмотрим подгруппу \mathfrak{G} , порожденную элементами $G_\beta = \langle X_{1\beta}, X_{2\beta}, \dots, X_{\alpha\beta}, \dots \rangle$, $\beta < \gamma_0$, где $X_{\alpha\beta} \in \mathfrak{U}_\alpha$ и $X_{\alpha\beta} = B_\alpha A_{\alpha\beta}$, если $\alpha \leq \beta$; $X_{\alpha\beta} = 1$, если $\alpha > \beta$. Подгруппа \mathfrak{G} является двустепенной разрешимой группой, не имеющей полной силовской базы.

Следовательно, инвариантная силовская 3-подгруппа группы \mathfrak{G} не имеет в \mathfrak{G} дополнений.

Отсюда получаем, что:

В. Произвольная периодическая разрешимая группа не обязана обладать полной силовской базой.

С. Теорему Шура о дополняемости инвариантной силовской π -подгруппы конечной группы нельзя распространить на произвольные локально конечные (даже разрешимые) группы.

Д. Силовские p -подгруппы произвольной периодической разрешимой группы не обязаны иметь дополнения.

Лемма 1. Пусть периодическая группа \mathfrak{G} обладает инвариантной системой с циклическими факторами.

Тогда, если для каждого простого числа p силовские p -подгруппы группы \mathfrak{G} локально конечны, то локально конечна и сама группа \mathfrak{G} .

Лемма 2. Если каждая абелева (или хотя бы циклическая) подгруппа группы \mathfrak{G} дополняема, то группа \mathfrak{G} обладает инвариантной системой с циклическими факторами.

Теорема 3. Произвольная группа \mathfrak{G} тогда и только тогда вполне факторизуема, когда всякая ее абелева подгруппа дополняема.

Теорема 3 доказана С. Н. Черниковым ⁽⁴⁾ при дополнительном предположении о дополняемости всевозможных инвариантных силовских π -подгрупп группы \mathfrak{G} .

Теорема 4. Группа \mathfrak{G} , обладающая инвариантной системой с циклическими факторами, тогда и только тогда вполне факторизуема, когда всякий ее нормальный делитель дополняем.

Теорема 4 аналогична теореме 14 работы ⁽⁴⁾.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
23 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Курош, С. Н. Черников, Усп. матем. наук, 2, в. 3 (1947).
² Б. И. Плоткин, Усп. матем. наук, 13, в. 4 (1958). ³ П. А. Гольберг, Матем. сборн., 32, 465 (1953). ⁴ С. Н. Черников, Матем. сборн., 35, 93 (1954).
⁵ А. И. Мальцев, Матем. сборн., 28, 567 (1951). ⁶ В. С. Чарин, Матем. сборн., 41, 37 (1957). ⁷ Д. А. Супруненко, Разрешимые и нильпотентные группы, Минск, 1958.

В. Н. ЛАГУНОВ

О НАИБОЛЬШЕМ ШАРЕ, ВЛОЖЕННОМ В ЗАМКНУТУЮ
ПОВЕРХНОСТЬ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 29 IV 1959)

В работе ⁽⁴⁾ было доказано следующее экстремальное свойство (не обязательно выпуклых) замкнутых плоских кривых:

Внутри каждой дважды непрерывно дифференцируемой замкнутой плоской кривой, радиус кривизны которой в каждой точке не меньше R , можно поместить круг радиуса R .

Первоначально эта теорема была высказана в виде предположения И. И. Фетом, поставившим также вопрос о возможности обобщения этого результата на случай замкнутых поверхностей. Оказалось, однако, что прямой перенос теоремы Пестова невозможен: существуют поверхности F , главные радиусы кривизны которых в каждой точке не меньше R , но в которых не содержится никакой шар радиуса R . Соответствующие примеры были построены В. И. Дискантом и автором.

В предлагаемой работе дается полное решение задачи о наибольшем шаре, вложенном в поверхность F .

Рассматривается класс F_R дважды непрерывно дифференцируемых замкнутых поверхностей F в трехмерном пространстве, в каждой точке которых главные радиусы кривизны не меньше R . Каждая такая поверхность ограничивает тело $T(F)$; будем говорить, что шар K вложен в поверхность F , если $K \subset T(F)$.

Теорема. *В каждую поверхность класса F_R можно вложить шар радиуса $R(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1)$; каково бы ни было $\varepsilon > 0$, в классе F_R существует поверхность, в которую нельзя вложить шар радиуса $R(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1) + \varepsilon$.*

Лемма 1. *Пусть $F \in F_R$; M_0 — точка F ; P — плоскость, проходящая через нормаль \mathbf{n}_0 к F в точке M_0 ; C — часть пространства, ограниченная круговым цилиндром с осью \mathbf{n}_0 и радиусом R . Тогда компонента связности множества $F \cap P \cap C$, содержащая M_0 , есть гладкая несамопересекающаяся жорданова кривая l . Если принять \mathbf{n}_0 за ось Y , а перпендикуляр к \mathbf{n}_0 , лежащий в P , за ось X , то кривая l имеет уравнение вида $y = f(x)$, где $f(x)$ определена и непрерывно дифференцируема в открытом интервале $(-R, R)$. Если построить круги K_1 и K_2 радиуса R , лежащие в P и касающиеся с разных сторон F в точке M_0 , то l не содержит внутренних точек K_1 и K_2 .*

Доказательство. Для достаточно малых s существует гладкая дуга l_s вида $y = f(x)$ длины s с началом в M_0 , принадлежащая $F \cap P$. Возьмем вместо K_1 и K_2 круги K'_1 , K'_2 радиуса $R - \delta < R$. Легко видеть, что при достаточно малых s $l_s \cap (K'_1 \cap K'_2) = M_0$. Отложим на окружности K'_1 от точки M_0 дугу m_s той же длины s ; концы дуг l_s , m_s обозначим, соответственно, L_s , M_s . Обозначим через $\mathbf{n}_F(s)$ — единичный вектор нормали к F в точке L_s , через $\mathbf{n}_K(s)$ — единичный вектор нормали

к K'_1 в точке M_s , через $\mathbf{n}_l(s)$ — единичный вектор главной нормали к l в точке L_s . Из формулы дифференциальной геометрии (1), стр. 255, (405) следует, что

$$\left| \frac{d\mathbf{n}_F}{ds} \right| < \frac{1}{R-\delta} = \left| \frac{d\mathbf{n}_k}{ds} \right|, \quad (406)$$

откуда нетрудно вывести, что при $s < \frac{1}{2}\pi(R-\delta)$ угол между \mathbf{n}_F и \mathbf{n}_k меньше $\frac{1}{2}\pi$. Поэтому при $s < \frac{1}{2}\pi(R-\delta)$ кривая l_s существует, гладка и имеет вид $y=f(x)$.

Из (1), далее, вытекает, что угол $(\mathbf{n}_l(s), \mathbf{n}_0)$ меньше угла $(\mathbf{n}_k(s), \mathbf{n}_0)$, поэтому проекция любой дуги ds кривой l_s на ось X больше проекции соответствующей дуги окружности K'_1 , и $f(x)$ существует при $0 \leq x < R-\delta$. Если бы при некотором s , $0 < s < \frac{1}{2}\pi(R-\delta)$, l_s принадлежала окружности K'_1 , то l_s была бы длиннее дуги M_0L_s окружности K_1 и, следовательно, l_s разделяла бы точки M_0 и M_s на окружности K'_1 ; поэтому дуга m_s имела бы большую проекцию на ось X , чем l_s , что противоречит доказанному выше. Аналогично доказывается, что $l_s \cap K'_2 = M_0$. Предельный переход при $\delta \rightarrow 0$ доказывает лемму.

Лемма 2. *Не существует сферы S радиуса r , где*

$$r \leq R \left(\operatorname{cosec} \frac{\alpha}{2} - 1 \right), \quad \frac{\pi}{3} < \alpha < \pi,$$

которая касалась бы поверхности $F \in F_R$ в двух таких точках M_1, M_2 , для которых угол между радиусами сферы S , проведенными в эти точки, не больше α .

Доказательство. Пусть существует сфера S , обладающая перечисленными свойствами. Проведем в точках M_1 и M_2 такие же построения, как и в лемме 1; соответствующие цилиндрические тела пусть будут C_1 и C_2 . Тогда в плоскости P , проходящей через центр S , M_1 и M_2 , мы получим кривые l_1 и l_2 , аналогичные кривой l леммы 1. Элементарные геометрические соображения показывают, что в условиях леммы $l_1 \cap l_2 \neq \emptyset$; но тогда ни одна из кривых l_1, l_2 не может быть целой компонентой множества $F \cap P \cap C_1$, соответственно $F \cap P \cap C_2$, вопреки лемме 1.

Доказательство теоремы. Пусть $F \in F_R$. Назовем центральным множеством Z поверхности F множество тех точек Q тела $T(F)$, для которых существует $k(Q) \geq 2$ различных ближайших точек на F ; число $k(Q)$ назовем кратностью точки Q . Ближайшие к Q точки F обозначим $M_1(Q), M_2(Q), \dots, M_{k(Q)}(Q)$; положим $\rho(Q) = \rho(Q, M_i(Q))$, где $\rho(A, B)$ — расстояние точек A и B и $1 \leq i \leq k(Q)$. Легко доказывается, что ни одна внутренняя точка отрезков $QM_i(Q)$ не принадлежит Z ; поэтому из связности поверхности F следует связность дополнительного множества $E^3 \setminus Z$ в трехмерном пространстве E^3 .

Из леммы 2 вытекает, что для точки Q кратности ≥ 3 $\rho(Q) > R \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right)$; в самом деле, найдутся два отрезка $QM_i(Q), QM_j(Q)$, образующих в точке Q угол, не больший $\frac{2}{3}\pi$, и можно применить лемму 2 с $M_i(Q), M_j(Q)$ вместо M_1, M_2 и $\frac{2}{3}\pi$ вместо α . Таким образом, в случае, если существует хотя бы одна точка Q кратности, не меньшей 3, шар радиуса $R \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right)$ с центром в Q вложен в F , и в этом случае первое утверждение теоремы доказано.

Остается доказать, что кратность всех точек Z не может быть равна 2. Пусть $k(Q) = 2$ для всех $Q \in Z$. Поставим в соответствие каждой точке $M \in F$ ближайшую к M точку Q внутренней нормали в M , принад-

жающую Z . Нетрудно доказать, что полученное таким образом отображение $Q = \varphi(M)$ поверхности F в центральное множество Z непрерывно, причем $\varphi(F) = Z$. Поэтому Z — замкнутое множество. Без ограничения общности можно предположить, что для всех точек Q центрального множества $\rho(Q) < R$ (в противном случае в F можно было бы вложить шар радиуса R). Тогда из классических теорем о поле нормалей достаточно гладкой поверхности вытекает, что отрезки нормалей $M_1Q_1, M_2Q_2, \dots, Q_1, Q_2 \in Z$, а M_1 и M_2 достаточно близки, не имеют общих точек. Поэтому для каждой точки $M \in F$ существует окрестность $U(M)$, в которой отображение $\varphi(M)$ гомеоморфно. Каждая точка $Q \in Z$ имеет ровно один прообраза на F при отображении φ . Отсюда легко следует, что φ — двулистное отображение накрытия поверхности F на Z ((²), гл. VIII), Z оказывается двумерным многообразием. Из закона двойственности Александера, как известно, вытекает, что любое компактное двумерное многообразие в E^3 разбивает E^3 ((³), стр. 562, [3:411]). Но выше было показано, что Z не разбивает E^3 ; полученное противоречие доказывает первое утверждение теоремы.

Второе утверждение теоремы доказывается построением примера поверхности $F \in F_R$, в которую нельзя вложить шар радиуса $R \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) + \epsilon$. Поскольку пример этот весьма громоздок, мы вынуждены отказаться здесь от его изложения.

Заметим, что поверхности, построенные в качестве примеров, могут быть любого рода ≥ 2 . Поэтому для более узкого класса $F_R^n \subset F_R$ поверхностей рода n , $n \geq 2$, оценка нашей теоремы не может быть улучшена. Для поверхностей же родов 0 и 1 оценка может быть улучшена, для классов F_R^0, F_R^1 может быть доказана точность полученной оценки. Однако в этих случаях требуются более тонкие топологические рассуждения, чем проведенные в этой заметке. Мы предполагаем вернуться к этому вопросу в другой работе.

Метод настоящей работы может быть применен без существенных изменений к задаче о вложении n -мерного шара в $(n-1)$ -мерную поверхность n -мерного евклидова пространства; в этом случае также получаются точные оценки.

Работа выполнена под руководством А. И. Фета, которому автор выражает благодарность за ряд полезных дискуссий.

Новосибирский институт
инженеров водного транспорта

Поступило
23 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. К. Рашевский, Курс дифференциальной геометрии, 1950. ² Г. Зей-
ерт, В. Трельфалль, Топология, 1938. ³ П. С. Александров, Комби-
наторная топология, 1947. ⁴ Г. Пестов, В. Ионин, ДАН, 127, № 6 (1959).

Г. ПЕСТОВ и В. ИОНИН

О НАИБОЛЬШЕМ КРУГЕ, ВЛОЖЕННОМ В ЗАМКНУТУЮ КРИВУЮ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 29 IV 1959)

В настоящей заметке доказываются некоторые экстремальные свойства замкнутых (необязательно выпуклых) плоских кривых. Эти свойства были высказаны в виде предположения А. И. Фетом и доказаны Г. Пестовым. В дальнейшем В. Ионину удалось упростить весьма сложное первоначальное доказательство Г. Пестова. Здесь излагается доказательство теорем Г. Пестова, предложенное В. Иониным.

Теорема 1. Если радиус кривизны замкнутой несамопересекающейся дважды непрерывно дифференцируемой кривой γ всюду не меньше R_0 , то всегда найдется круг радиуса R_0 , целиком лежащий внутри замкнутой области, ограниченной γ .

Введем понятие интегрального круга кривизны. Будем говорить, что круг $C(Y)$ есть интегральный круг кривизны кривой γ в точке Y , если $C(Y)$ лежит целиком внутри γ и либо окружность $C(Y)$ касается γ по крайней мере в двух различных точках, одна из которых Y , либо $C(Y)$ есть обычный круг кривизны кривой γ в точке Y . Радиус $R(Y)$ круга $C(Y)$ назовем интегральным радиусом кривизны γ в точке Y . Через \bar{Y} будем обозначать любую другую точку касания $C(Y)$ с γ , отличную от Y . Через $O(Y) = O(\bar{Y})$ обозначим центр круга $C(Y) = C(\bar{Y})$. Докажем ряд лемм, причем будем считать, что мы всегда находимся в условиях теоремы 1.

Лемма 1. Для любой точки $Y \in \gamma$ существует интегральный круг кривизны $C(Y)$, и радиус этого круга отличен от нуля.

Доказательство.

А. Обозначим через R_1 радиус кривизны кривой γ в точке Y . Обычными методами дифференциальной геометрии можно доказать существование такой дуги l , что любой круг радиуса $R = R_1/2$, касающийся γ в Y , не имеет общих точек с l , кроме Y . Пусть, далее, m есть минимум расстояния от Y до точек γ , не принадлежащих l . Так как γ — несамопересекающаяся кривая, то $m > 0$. Нетрудно видеть, что круг радиуса $R_2 = \min[m/2, R_1/2]$, касающийся γ в точке Y , лежит целиком внутри γ .

В. Проведем через Y нормаль n к кривой γ . На нормали n определим множество точек M , обладающих следующим свойством: точка $P \in M$, если круг $C'(P)$ с центром в P и радиусом PY лежит целиком внутри γ . В силу А M есть конечный сегмент YP_0 ненулевой длины.

Докажем, что круг $C'(P_0)$ есть интегральный круг кривизны. В самом деле, $C'(P_0)$ касается γ в точке Y и лежит целиком внутри γ . Если $C'(P_0)$ имеет еще хотя бы одну общую точку с γ , то $C'(P_0)$, по определению, есть интегральный круг кривизны $C(Y)$. Поэтому остается рассмотреть случай, когда Y — единственная общая точка $C'(P_0)$ и γ . В этом случае нужно показать, что $C'(P_0)$ есть обычный круг кривизны γ в точке Y .

Пусть $P_1, P_2, \dots, P_k, \dots$ — последовательность точек n , сходящихся к Y и не принадлежащих M , причем можно считать, что $P_k Y \neq R_1$ при любом k . Тогда все круги $C'(P_k)$ в точке Y касаются γ , не пересекая в этой точке. Так как $P_k Y > P_0 Y$, то, в силу определения точки P_0 , круги $C'(P_k)$ имеют с γ еще, по крайней мере, две различных общих точки Y'_k и Y''_k , не совпадающих с Y .

Эти точки Y'_k и Y''_k стремятся при $k \rightarrow \infty$ к Y , так как круги $C'(P_k)$ стремятся к $C'(P_0)$, а $C'(P_0)$ имеет с γ только одну общую точку Y . Отсюда немедленно следует, что $C'(P_0)$ есть круг кривизны кривой γ в точке Y . Лемма доказана.

Лемма 2. Пусть $Y_1 \in \gamma$, $Y_2 \in \gamma$ и $Y_1 \neq Y_2$. Тогда, если круги $C(Y_1)$ и $C(Y_2)$ не имеют с γ общих точек касания, то отрезки $O(Y_2)Y_2$ и $O(Y_1)Y_1$ не имеют общих точек ни с отрезком $O(Y_1)Y_1$, ни с отрезком $O(Y_2)Y_2$. Здесь \bar{Y}_i — любая точка касания $C(Y_i)$ с γ , отличная от Y_i ($i = 1, 2$).

Доказательство. Пусть, например, отрезки $O(Y_2)Y_2$ и $O(Y_1)Y_1$ имеют общую точку P . Предположим, для определенности, что

$$Y_2 P \geq Y_1 P. \quad (1)$$

Поскольку круги $C(Y_1)$ и $C(Y_2)$ не имеют общих точек касания, то справедливо неравенство

$$O(Y_2)Y_1 > O(Y_2)Y_2. \quad (2)$$

С другой стороны, в силу (1) и неравенства треугольника, имеем

$$O(Y_2)Y_1 \leq O(Y_2)P + PY_1 \leq O(Y_2)P + PY_2 = O(Y_2)Y_2. \quad (3)$$

Неравенство (3) противоречит неравенству (2). Лемма доказана.

Лемма 3. Пусть Y_n — последовательность точек γ , сходящаяся к Y_0 (возможно, совпадающих). Если для заданной последовательности Y_n можно найти последовательность $\bar{Y}_n \neq Y_n$, также сходящуюся к Y_0 , то предел кругов $C(Y_n)$ есть круг кривизны γ в Y_0 и, следовательно, $R(Y_0) > R_0$.

Доказательство. Обозначим через φ_n угол между касательными к кривой в точках Y_n и \bar{Y}_n , через s_n — длину дуги $Y_n \bar{Y}_n$, через σ_n — расстояние между Y_n и \bar{Y}_n , через R_1 — радиус кривизны кривой γ в точке Y_0 . Можно, выбрав подпоследовательность, считать, что $\lim_{n \rightarrow \infty} R(Y_n)$

существует. В этих обозначениях

$$\sigma_n = 2R(Y_n) \sin \frac{\varphi_n}{2}. \quad (4)$$

Отсюда получаем

$$R_1 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{s_n}{\varphi_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{s_n \sigma_n}{\sigma_n \varphi_n} \right) = \lim_{n \rightarrow \infty} (R(Y_n) \cdot \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\varphi_n}{2 \sin \frac{1}{2} \varphi_n}) = \lim_{n \rightarrow \infty} R(Y_n).$$

Но, очевидно, $R(Y_0) \geq \lim_{n \rightarrow \infty} R(Y_n) = R_1 \geq R_0$, где R_0 — минимальный радиус кривизны γ . Лемма доказана.

Доказательство теоремы 1. Если на γ существует такая точка Y , что $C(Y)$ имеет с γ только одну общую точку, то $C(Y)$ есть, по определению, обычный круг кривизны кривой γ в точке Y , и теорема 1 очевидна.

Если на γ существует такая точка Y , что $C(Y)$ имеет бесконечное множество точек касания с γ , то, по лемме 3, $C(Y)$ совпадает с кругом кривизны кривой γ в любой точке, предельной для множества точек касания $C(Y)$ с γ , и теорема 1 опять очевидна.

Таким образом, остается рассмотреть случай, когда $C(Y)$ для любой точки Y имеет конечное число точек касания с γ и это число не меньше двух. Пусть Y_1 — произвольная точка γ . Обозначим через \bar{Y}'_1 одну из точек касания $C(Y_1)$ с γ , ближайшую к Y_1 . Возьмем дугу $Y_1 \bar{Y}'_1$ кривой γ , внутри которой нет точек касания $C(Y_1)$ с γ . Пусть Y_2 — середина дуги $Y_1 \bar{Y}'_1$. Круг $C(Y_2)$, в силу выбора точки Y_2 , не имеет общих точек касания с кругом $C(Y_1)$. Лемма 2 тогда утверждает, что ближайшая точка касания \bar{Y}'_2 лежит внутри той же дуги $Y_1 \bar{Y}'_1$. Пусть, далее, Y_3 — середина дуги $Y_2 \bar{Y}'_2$; снова можно доказать, что \bar{Y}'_3 лежит внутри $Y_1 \bar{Y}'_1$. Продолжая этот процесс, мы получим последовательность точек Y_n и \bar{Y}'_n , причем, как нетрудно видеть, для длин дуг $Y_n Y_{n+1}$, $\bar{Y}'_{n+1} \bar{Y}'_n$ и $\bar{Y}'_n Y_n$ кривой γ выполняются соотношения:

$$\bar{Y}'_{n+1} \bar{Y}'_n < 2Y_n Y_{n+1}, \quad \bar{Y}'_n Y_n = 2Y_n Y_{n+1}, \quad Y_n Y_{n+1} \leqslant 1/2 Y_{n-1} Y_n. \quad (5)$$

Из (5) следует, что Y_n и \bar{Y}'_n сходятся к некоторой точке Y_0 . Но тогда к последовательностям Y_n и \bar{Y}'_n можно применить лемму 3, из которой вытекает, что $R(Y_0) \geqslant R_0$, чем и завершается доказательство теоремы 1.

Теорема 1 допускает обобщение. Определим на кривой γ знак кривизны таким образом, чтобы кривизна в точке P была отрицательна тогда, когда γ в точке P направлена выпуклостью внутрь области, ограниченной γ (если кривизна отлична от нуля в P). Тогда дословным повторением доказательства теоремы 1 можно доказать теорему 2.

Теорема 2. Если кривизна замкнутой несамопересекающейся дважды непрерывно дифференцируемой кривой γ всюду не больше k , то всегда найдется круг радиуса $1/k$, лежащий целиком внутри замкнутой области, ограниченной γ .

Из теоремы 2 следует:

Теорема 3. В условиях теоремы 2 длина кривой γ не меньше $2\pi/k$, а площадь, ограниченная γ , не меньше π/k^2 .

Для класса всех кривых γ , кривизна которых не больше k , оценки, указанные в теоремах 2 и 3, точны: минимум достигается, когда γ — круг радиуса $1/k$.

Поступило
30 III 1959

А. Д. ТАЙМАНОВ

О КЛАССЕ МОДЕЛЕЙ, ЗАМКНУТОМ ОТНОСИТЕЛЬНО
ПРЯМОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ*

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 29 IV 1959)

Закрытая формула узкого исчисления предикатов (У. И. П.)

$$\Phi \mathfrak{M} = (Q_1 x_1) \dots (Q_k x_k) \& \bigvee_{i=1}^n \bigwedge_{j=1}^{m_i} P_{ij}, \quad (1)$$

где Q_i — квантор \forall или \exists и при каждом i все P_{ij} кроме, может быть, одной суть отрицания элементарных формул, называется аксиомой условного класса ($\text{cond } F$) или аксиомой хорновского вида.

Хорн показал⁽¹⁾, что всякий класс K моделей, определенный аксиомой условного класса, замкнут относительно прямого произведения, т. е. из $\mathfrak{M}_1 \in K$, $\mathfrak{M}_2 \in K$ следует $\mathfrak{M}_1 \times \mathfrak{M}_2 \in K$. Хорн⁽¹⁾ выдвинул гипотезу, что всякий аксиоматизируемый мультипликативно замкнутый класс моделей определяется аксиомой условного класса. Гипотеза Хорна была доказана Бингом⁽²⁾ для аксиом, не содержащих знака отрицания (класса $\text{Pos } F$) и для случая $n = 1$ (класс $\text{Dis } F$). В общем виде гипотеза Хорна оставалась открытой. В этой заметке дается характеристика аксиом, приводимых к хорновскому виду, и с помощью этой характеристики опровергается гипотеза Хорна.

Определение 1. Для данного сочетания кванторов $\Phi = (Q_1 x_1) \dots (Q_k x_k)$ и данной модели $\mathfrak{M} = \langle M, P_1, \dots, P_s \rangle$ предикат $S(x_1, \dots, x_k)$ называется S -предикатом, если в \mathfrak{M} истинна аксиома $\Phi S(x_1, \dots, x_k)$.

Определение 2. Аксиома $\Phi \mathfrak{M}$ называется qs -замкнутой, если для любых моделей $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2$ из класса K , определенного аксиомой $\Phi \mathfrak{M}$, существуют такие s -предикаты S_1, S_2 , что в моделях \mathfrak{M}_i , $i = 1, 2$, истинны аксиомы

$$\Phi S_i \& (\forall x_1) \dots (\forall x_k) \quad (S \supset \mathfrak{M})$$

и в $\mathfrak{M}_1 \times \mathfrak{M}_2$ истинна аксиома

$$\Phi (S_1 \times S_2) \& (\forall x_1) \dots (\forall x_k) \quad (S_1 \times S_2 \supset \mathfrak{M}),$$

где $S_1 \times S_2$ определяется в $\mathfrak{M}_1 \times \mathfrak{M}_2$ равенством

$$S_1 \times S_2(x_1, \dots, x_k) = S_1(x'_1, \dots, x'_r) \& S_2(x''_1, \dots, x''_s), \quad x_i = \langle x^1_i, x^2_i \rangle.$$

Определение 3. Аксиома $\Phi \mathfrak{M}$ называется s -замкнутой, если для любых двух моделей $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2$ из класса K и для любых двух s -предикатов S_1, S_2 из истинности аксиомы

$$\Phi S_i \& (\forall x_1) \dots (\forall x_k) \quad (S_i \supset \mathfrak{M})$$

в моделях \mathfrak{M}_i , $i = 1, 2$, следует истинность аксиомы

$$\Phi (S_1 \times S_2) \& (\forall x_1) \dots (\forall x_k) \quad (S_1 \times S_2 \supset \mathfrak{M}) \quad \text{в } \mathfrak{M}_1 \times \mathfrak{M}_2.$$

* Когда статья была написана, мне стала известна работа С. С. Chang и Anne C. Morel, где дана мультипликативная замкнутая аксиома, не приводимая к хорновскому виду. Теоремы 1 и 3 и наш пример мультипликативно замкнутой аксиомы, не приводимой к хорновскому виду, дают ответ на вопросы, впервые поставленные в работе⁽³⁾.

Теорема 1. Если аксиомы $\Phi\mathfrak{A}$ qs -замкнута и $\Phi\mathfrak{A} \supset \Psi\mathfrak{B}$, то аксиома $\Psi\mathfrak{B}$ qs -замкнута.

Доказательство. Пусть дан вывод формулы $\Psi\mathfrak{B}$ из формулы $\Phi\mathfrak{A}$. Тогда дана конечная последовательность

$$\Phi\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \dots, \mathfrak{A}_l = \Psi\mathfrak{B}, \quad (2)$$

где каждая \mathfrak{A}_i есть или $\Phi\mathfrak{A}$, или аксиома, полученная из схемы аксиом A (4) или непосредственное следствие предыдущих формул последовательности, а последняя формула \mathfrak{A}_l есть $\Psi\mathfrak{B}$. Чтобы показать, что $\Psi\mathfrak{B}$ будет qs -замкнутой, достаточно доказать, что: 1) аксиомы, встречающиеся в (2) являются qs -замкнутыми формулами; 2) qs -замкнутость сохраняется при применении правил вывода

$$\frac{A, A \supset B}{B}, \quad \frac{C \supset A(x)}{C \supset (\forall x) A(x)}, \quad \frac{A(x) \supset C}{(\exists x) A(x) \supset C}.$$

Последние утверждения вытекают из следующих лемм:

Лемма 1. Для любой формулы \mathfrak{U} . И. П.

$$\Phi\mathfrak{A}(x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_s), \quad \Phi = (Q_1 x_1) \dots (Q_k x_k),$$

содержащей свободные переменные y_1, \dots, y_s , замкнутая формула

$(\forall y_1) \dots (\forall y_s) \overline{\Phi\mathfrak{A}} \vee \Phi\mathfrak{A}$ qs -замкнута.

Лемма 2. Пусть известно, что формулы

$$(\forall y_1) \dots (\forall y_s) \overline{\Phi(x_1, \dots, x_k)} \cdot \Phi(z_1, \dots, z_k) \overline{\mathfrak{A}}(x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_s) \vee \mathfrak{A}(x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_s), \quad (3)$$

$$(\forall y_1) \dots (\forall y_s) \overline{\Psi(x_1, \dots, x_k)} \Psi(z_1, \dots, z_k) \overline{\mathfrak{B}}(x_1, \dots, x_k, y_1, \dots, y_s) \vee \mathfrak{B}(z_1, \dots, z_k, y_1, \dots, y_s) \quad (4)$$

qs -замкнуты. Тогда формула

$$(\forall y_1) \dots (\forall y_s) \overline{\Phi(x_1, \dots, x_k)} \Phi(z_1, \dots, z_k) \overline{\Psi(u_1, \dots, u_{k_1})} \cdot \Psi(v_1, \dots, v_{k_1}) [\overline{\mathfrak{A}}(x_1, \dots) \vee \mathfrak{A}(z_1, \dots) \& \overline{\mathfrak{B}}(u_1, \dots) \vee \mathfrak{B}(v_1, \dots)]$$

qs -замкнута.

Теорема 2. Для того чтобы аксиома (1) была эквивалентна аксиоме условного класса, необходимо и достаточно, чтобы она была qs -замкнута.

Следствие 1. Если аксиома

$$\Phi \left(\bigwedge_{i=1}^n P_{i1} \vee \dots \vee P_{ik_i} \vee Q_{i1} \vee \dots \vee Q_{il_i} \right),$$

где $Q_{ij} = \overline{P_{ij}}$ qs -замкнута, то она эквивалентна одной из следующих аксиом:

$$\Phi \left(\bigwedge_{i=1}^n Q_{i1} \vee \dots \vee Q_{il_i} \vee P_{is_{ij}} \right), \quad 1 \leq s_i \leq k_i.$$

Следствие 2. Мультипликативные замкнутые аксиомы класса $\text{Pos } F$ и $\text{Dis } F$ приводимы к аксиоме условного класса (теорема Н. Бинга).

Из теоремы 1 следует, что мультипликативно замкнутая аксиома

$$(\exists x) (\exists y) (\exists z) (P_1(x) \& P_2(y) \& \overline{P_3}(z) \& P_1(z) \vee P_2(z))$$

не приводима к хорновскому виду.

Если обозначить через $K(H)$, $K(s)$, $K(\pi H)$, $K(qs)$, $K(M)$ соответственно классы аксиом хорновского вида, s -замкнутых, приводимых к хорновскому виду, qs -замкнутых, мультипликативно замкнутых, то имеют

$$K(H) \subset K(s) \subset K(\pi H) = K(qs) \subset K(M).$$

Теорема 3. Система аксиом

$$(\forall x_1) \dots (\forall x_k) (\exists y_1) \dots (\exists y_l) \left(\bigwedge_{i=1}^m \bar{P}_{i1} \vee \dots \vee \bar{P}_{ik_i} \& \right. \\ \left. \& \mathfrak{U}_1 \vee \dots \vee \mathfrak{U}_l \vee \bar{P}_{l1} \vee \dots \vee \bar{P}_{k_l} \right), \quad (\beta)$$

Обозначим через $\mathfrak{A}^{(+)}$ аксиому, полученную из аксиомы \mathfrak{A} стиранием \neg вхождениях основных предикатов с отрицанием.

$$\Phi \mathfrak{A}_1 \vee \mathfrak{A}_2 \vee \dots \vee \mathfrak{A}_n, \quad (\delta)$$
$$\Phi \mathfrak{A}_i^{(+)}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (\gamma)$$

Теорема 5. Следующая система аксиом сколемовского вида мультипликативно замкнута

[illegible]

Теорема 6. Система аксиом сколемовского вида

$$\begin{array}{ll}
 (\forall x_1) \dots (\forall x_k) (\exists y_1) \dots (\exists y_s) & (P_1 \& \mathfrak{U}_1)^{(+)} \\
 \dots \dots \dots & (P_1 \& \mathfrak{U}_2)^{(+)} \\
 \dots \dots \dots & (P_2 \& \mathfrak{U}_1)^{(+)} \\
 (\forall x_1) \dots (\forall x_k) (\exists y_1) \dots (\exists y_s) & (P_2 \& \mathfrak{U}_2)^{(+)} \\
 \dots (\forall x_k) (\exists y_1) \dots (\exists y_s) (\overline{O} \vee P_1 \vee P_2 \& \mathfrak{U}_1 \vee \mathfrak{U}_2), & (\beta_2)
 \end{array}
 \quad (\alpha_2)$$

ИВАНОВСКИЙ ТЕКСТИЛЬНЫЙ
ИНСТИТУТ

Поступило
28 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Horn, J. Symbolic Logic, 16, № 1, 14 (1951). ² K. Bing, Proc. Am. Math. Soc., 6, № 5, 836 (1955). ³ C. C. Chang, Anne C. Morel, J. Symbolic Logic, 23, № 2, 109 (1958). ⁴ С. К. Клини, Введение в метаматематику, М., 1957.

С. Н. ЧЕРНИКОВ

НЕКОТОРЫЕ КЛАССЫ ГРУПП С УСЛОВИЯМИ КОНЕЧНОСТИ

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 11 IV 1959)

В настоящей статье дается ряд предложений для групп, удовлетворяющих некоторым условиям конечности, в основном, условиям минимальности для подгрупп с теми или иными заданными свойствами.

1. Бесконечную группу, в которой всякая бесконечная фактор-группа произвольной бесконечной подгруппы имеет истинный нормальный делитель, назовем H -группой. Так как каждая локально разрешимая группа является RJ -группой⁽¹⁾, то в классе H -групп содержатся все бесконечные локально разрешимые (и, в частности, локально нильпотентные) группы.

Нетрудно убедиться, что в любой бесконечной группе, содержащей инвариантные H -подгруппы, произведение всех ее инвариантных H -подгрупп является единственной максимальной инвариантной H -подгруппой.

С помощью этого предложения легко получается:

Теорема 1. *Каждая бесконечная группа, обладающая возрастающим нормальным рядом, все бесконечные факторы которого являются H -группами, сама является H -группой.*

Для произвольных H -групп справедлива:

Теорема 2. *Ни одна H -группа не может иметь конечного числа классов сопряженных элементов.*

Для RJ -групп и, в частности, для локально разрешимых групп, это предложение доказано в работе⁽²⁾.

2. Бесконечную группу назовем C -группой, если всякая ее счетная подгруппа обладает возрастающим нормальным рядом, все факторы которого удовлетворяют условию максимальнойности для подгрупп. Нетрудно убедиться, что C -группой является каждая бесконечная локально нильпотентная группа. Нетрудно убедиться также, что C -группой является всякая бесконечная группа, обладающая таким нормальным рядом, все бесконечные факторы которого C -группы. Отсюда вытекает, что в любой бесконечной группе, содержащей инвариантные C -подгруппы, произведение всех ее инвариантных C -подгрупп является единственной максимальной инвариантной C -подгруппой.

Класс C -групп не совпадает с содержащимся в нем классом групп, обладающих возрастающим нормальным рядом, все факторы которого удовлетворяют условию максимальнойности для подгрупп (соответствующий пример сообщил автору М. И. Каргаполов).

Теорема 3. *Каждая локально конечная C -группа, удовлетворяющая условию минимальности для абелевых подгрупп, имеет абелев нормальный делитель конечного индекса с условием минимальности для подгрупп, а потому и сама удовлетворяет этому условию.*

Аналогичное предложение для локально разрешимых групп доказано в работах автора^(3,4). Так как при условии минимальности для абелевых подгрупп C -группы, обладающие возрастающим нормальным рядом с ло-

но нильпотентными факторами, локально разрешимы, то для таких теорема 3 фактически доказана в этих работах. Для S -групп, обладающих возрастающим нормальным рядом, в котором не локально нильпотентными могут быть только конечные факторы (WF -группы по терминологии работы (5)), теорема 3 доказана в работе (5).

3. Если $\mathcal{A} \subset \mathcal{B}$ — два таких нормальных делителя группы \mathcal{G} , что фактор-группа \mathcal{B}/\mathcal{A} не содержит бесконечных классов сопряженных элементов из группы \mathcal{G}/\mathcal{A} , то назовем ее квазицентральной относительно \mathcal{G} ; в частности, при $\mathcal{A} = 1$ квазицентральной относительно \mathcal{G} является подгруппа \mathcal{B} .

Теорема 4. Если бесконечный нормальный делитель \mathcal{N} группы \mathcal{G} , удовлетворяющий условию минимальности для нормальных делителей, имеет возрастающий инвариантный относительно \mathcal{G} ряд, все не квазицентрально относительно \mathcal{G} факторы которого являются нильпотентными группами конечного ранга (специального ранга в смысле А. И. Мальцева), то он содержит такую подгруппу конечного индекса, которая обладает возрастающим инвариантным относительно \mathcal{G} рядом с факторами, разлагающимися в прямые произведения конечного числа квазициклических групп и групп, изоморфных аддитивной группе рациональных чисел.

Если подгруппа \mathcal{N} обладает инвариантным относительно \mathcal{G} рядом, факторы которого квазицентрально относительно \mathcal{G} , то она содержит левую подгруппу конечного индекса с условием минимальности для подгрупп, а потому и сама удовлетворяет этому условию.

В силу результатов В. С. Чарина (6) отсюда при $\mathcal{N} = \mathcal{G}$ вытекает: Теорема 5. Если группа \mathcal{G} , удовлетворяющая условию минимальности для нормальных делителей, имеет возрастающий инвариантный относительно \mathcal{G} ряд, произвольный не квазицентральный относительно \mathcal{G} фактор которого является нильпотентной группой конечного ранга, то она содержит левую подгруппу конечного индекса с условием минимальности для подгрупп, а потому и сама удовлетворяет этому условию.

Для локально разрешимой группы \mathcal{G} это предложение равносильно новому результату работы (7).

Следствием теоремы 4 является также:

Теорема 6. Пусть группа \mathcal{G} , удовлетворяющая условию минимальности для нормальных делителей, обладает возрастающим инвариантным рядом, все не квазицентрально относительно \mathcal{G} факторы которого локально нильпотентны. Если каждый локально нильпотентный нормальный делитель такой группы \mathcal{G} содержит в качестве подгруппы конечного индекса некоторый ее квазицентральный нормальный делитель, то она содержит абелеву подгруппу конечного индекса с условием минимальности для подгрупп и потому сама удовлетворяет этому условию.

В силу утверждения второй части теоремы 4 это предложение для групп, обладающих возрастающим инвариантным рядом с локально нильпотентными факторами, равносильно соответствующему результату работы (5) и в ней теореме 3.6).

4. Некоторую инвариантную систему группы \mathcal{G} будем называть (p) -системой (p — некоторое заданное простое число), если каждый фактор, содержащий p -элементы, обладает возрастающим нормальным рядом с факторами, удовлетворяющими условию максимальности для подгрупп, или если она таких факторов не имеет вовсе; группу \mathcal{G} , обладающую $T(p)$ -системой, назовем $T(p)$ -группой.

Некоторую инвариантную систему группы \mathcal{G} будем называть T -системой, если все ее факторы имеют возрастающий нормальный ряд с факторами, удовлетворяющими условию максимальности для подгрупп; группу \mathcal{G} , обладающую T -системой, назовем T -группой.

Класс T -групп достаточно широк. Он содержит, например, все U -группы (и, в частности, локально разрешимые группы), а также все V^* -группы.

$T(p)$ -группу \mathfrak{G} (соответственно, T -группу \mathfrak{G}) назовем $T^*(p)$ -группой (соответственно T^* -группой), если ее фактор-группа по максимальной полной подгруппе является $T(p)$ -группой (соответственно T -группой).

Теорема 7. Если все силовские p -подгруппы бесконечной локально конечной $T^*(p)$ -группы (в частности, T^* -группы) специальные, то она является конечным расширением подгруппы, не содержащей p -элементов (если ее силовские p -подгруппы конечны), либо подгруппы, разлагающейся в полупрямое произведение подгруппы, не содержащей p -элементов (инвариантной в ней) и некоторой полной абелевой p -группы конечного ранга.

Теорема 8. Если для каждого числа p из некоторого множества простых чисел все силовские p -подгруппы бесконечной локально конечной T -группы, не имеющей истинных подгрупп конечного индекса (в частности, полной), специальные, то она является расширением нормального делителя, не содержащего p -элементов ни для одного p из π с помощью некоторой слойно-конечной полной абелевой π -группы.

Следствие 1. Если для каждого p из некоторого множества простых чисел все силовские p -подгруппы бесконечной локально конечной T -группы \mathfrak{G} специальные, то ее фактор-группа по максимальному нормальному делителю, не содержащему p -элементов ни для одного p из π , является расширением слойно-конечной полной абелевой π -группы с помощью группы, все силовские p -подгруппы которой для каждого p из π конечны.

Следствие 2. Если все силовские подгруппы локально конечной T -группы \mathfrak{G} специальные (в частности, если группа \mathfrak{G} имеет конечный ранг⁽⁸⁾), то она является расширением слойно-конечной полной абелевой группы с помощью группы, все силовские подгруппы которой конечны.

Следствие 3. Если все силовские подгруппы периодической WF -группы \mathfrak{G} специальные, то она является расширением слойно-конечной полной абелевой группы с помощью группы, все силовские подгруппы которой конечны.

Следствие 4. Если локально конечная T^* -группа удовлетворяет условию минимальности для абелевых подгрупп, то она имеет абелеву подгруппу конечного индекса с условием минимальности для подгрупп, а потому и сама удовлетворяет этому условию.

5. Нормальную систему некоторой группы назовем конечно-ступенной в отношении некоторого простого числа p , если она имеет хотя бы один фактор, содержащий p -элементы, и не имеет бесконечных факторов такого рода.

Теорема 9. Если бесконечная локально конечная группа \mathfrak{G} , обладающая конечно-ступенной относительно некоторого простого числа p нормальной системой \mathfrak{M} (в частности, нормальной системой с конечными факторами), имеет конечную силовскую p -подгруппу, то ее максимальный нормально делитель, не содержащий p -элементов, имеет в ней конечный индекс.

Если l — число тех факторов системы \mathfrak{M} , порядок которых делит p (ввиду конечности силовских p -подгрупп группы \mathfrak{G} это число должно быть конечным), и m — наивысший из этих порядков, то этот индекс не превосходит числа $[(mt^*l)!]^{m^*l}$, где t^* — наибольшее целое число, содержащееся в $lg_2 m$.

Теорема 10. Если бесконечная локально конечная группа \mathfrak{G} , обладающая нормальной системой с конечными факторами (в частности, локально конечная H -группа \mathfrak{G}), имеет отличные от единицы конечные силовские p -подгруппы для бесконечного множества π простых чисел p , то она имеет бесконечную абелеву π -подгруппу.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
[7 IV 1959]

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Курош, С. Н. Черников, Усп. матем. наук, 2, 3, 18 (1942).
- ² С. Н. Черников, Матем. сборн., 13, 317 (1943).
- ³ С. Н. Черников, Матем. сборн., 27, 185 (1950).
- ⁴ С. Н. Черников, Матем. сборн., 28, 119 (1951).
- ⁵ Б. И. Плоткин, Тр. Моск. матем. общ., 6, 299 (1957).
- ⁶ В. С. Чарин, Матем. сборн., 29, 433 (1951).
- ⁷ В. С. Чарин, Матем. сборн., 33, 27 (1953).
- ⁸ Н. Н. Михайлова, Изв. АН СССР, сер. матем., 13, 60 (1949).

А. А. ШАРШАНОВ

ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРЕМЫ ФЛОКЕ НА ЛИНЕЙНЫЕ УРАВНЕНИЯ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 4 V 1959)

§ 1. Как известно, теорема Флоке для системы двух линейных дифференциальных уравнений с периодическими коэффициентами в случае равных корней ρ_1 и ρ_2 характеристического уравнения (5) (см. (1)) утверждает существование двух линейно независимых решений вида

$$\begin{aligned} U^{(1)}(t) &= \varphi_1(t) e^{\lambda_1 t}, & U^{(2)}(t) &= \varphi_2(t) e^{\lambda_2 t}; \\ V^{(1)}(t) &= \psi_1(t) e^{\lambda_1 t}, & V^{(2)}(t) &= \psi_2(t) e^{\lambda_2 t}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\varphi_i(t)$ и $\psi_i(t)$ — периодические функции, $\lambda_i = \ln \rho_i$.

Если φ_i и ψ_i заменить соответствующими постоянными, то (1) можно рассматривать как два линейно независимых решения некоторой системы с постоянными коэффициентами. Поэтому в ослабленной форме теоремы Флоке можно формулировать так (6): системе линейных дифференциальных уравнений с периодическими коэффициентами можно сопоставить систему с таким же числом линейных уравнений с постоянными коэффициентами такую, что при одинаковых начальных условиях значения решений первой и второй систем совпадут при t , равных целому числу периодов.

В такой форме теорема Флоке допускает обобщение на нелинейные дифференциальные уравнения, содержащие явную периодическую зависимость от времени, так как и в этом случае можно поставить вопрос сопоставлении исходной системе другой системы с таким же числом уравнений, не содержащей явной зависимости от t , причем решения исходной и сопоставленной систем должны совпадать при значениях t , равных целому числу периодов.

В настоящей статье показано, что такая задача может быть строго сформулирована и решена на основе теории аналитической итерации функций. Объектом для итерации являются функции $u(x, y)$ и $v(x, y)$, выражающие значения решения исходной системы в конце периода через значения решения x и y в начале периода.

Задача может быть решена, если $u(x, y)$ и $v(x, y)$ удовлетворяют требованиям:

1) имеется решение системы

$$u(\alpha, \beta) = \alpha, \quad v(\alpha, \beta) = \beta; \quad (2)$$

2) в окрестности (α, β) функции $u(x, y)$ и $v(x, y)$ разлагаются в ряды

$$\begin{aligned} u(x, y) &= \alpha + A_{10}(x - \alpha) + A_{01}(y - \beta) + A_{20}(x - \alpha)^2 + \\ &\quad + A_{11}(x - \alpha)(y - \beta) + \dots, \\ v(x, y) &= \beta + B_{10}(x - \alpha) + B_{01}(y - \beta) + B_{20}(x - \alpha)^2 + \\ &\quad + B_{11}(x - \alpha)(y - \beta) + \dots, \end{aligned} \quad (3)$$

причем

$$\Delta = \begin{vmatrix} A_{10} & A_{01} \\ B_{10} & B_{01} \end{vmatrix} > 0; \quad (6)$$

3) A_{10} , A_{01} , B_{10} и B_{01} , помимо (4), удовлетворяют условиям (8) или (9).

Для других случаев вопрос остается открытым.

В дальнейшем без ограничения мы будем полагать $\alpha = \beta = 0$, так как в противном случае можно ввести $u - \alpha$ и $v - \beta$ вместо u и v , $x - \alpha$ и $y - \beta$ вместо x и y .

§ 2. В случае двух вещественных функций $u(x, y)$ и $v(x, y)$ задача об отыскании аналитической итерации формулируется следующим образом: найти пару функций $u(x, y, t)$ и $v(x, y, t)$, удовлетворяющих условиям:

- 1) $u(x, y, 0) = x$, $v(x, y, 0) = y$;
- 2) $u(x, y, 1) = u(x, y)$, $v(x, y, 1) = v(x, y)$;
- 3) $u[u(x, y, t_1), v(x, y, t_1), t_2] = u(x, y, t_1 + t_2)$,
 $v[u(x, y, t_1), v(x, y, t_1), t_2] = v(x, y, t_1 + t_2)$.

Мы предполагаем, что функции $u(x, y)$ и $v(x, y)$ удовлетворяют требованиям (2), (3) и (4). Чтобы сформулировать другие требования запишем корни характеристического уравнения

$$\begin{vmatrix} A_{10} - p & A_{01} \\ B_{10} & B_{01} - p \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

в λ -форме

$$\rho_1 = e^{p+iD}, \quad \rho_2 = e^{p-iD}, \quad (8)$$

где

$$p = \ln \sqrt{\Delta}, \quad \cos D = \frac{A_{10} + B_{01}}{2\sqrt{\Delta}}. \quad (9)$$

Дальнейшие требования содержит следующая теорема:

Теорема 1. Если $u(x, y)$, $v(x, y)$ разлагаются в окрестности нуля в ряды (3), причем имеет место (4), и если выполняются неравенства: либо

$$\left| \frac{A_{10} + B_{01}}{2\sqrt{\Delta}} \right| < 1, \quad \Delta \neq 1, \quad (10)$$

либо

$$\left| \frac{A_{10} + B_{01}}{2\sqrt{\Delta}} \right| > 1, \quad \left| \frac{p}{iD} \right| > 1 \quad (11)$$

и (20), то существует окрестность точки $x = 0$, $y = 0$, в которой функции $u(x, y, t)$, $v(x, y, t)$ представимы степенными рядами

$$\begin{aligned} u(x, y, t) &= \alpha_{10}(t)x + \alpha_{01}(t)y + \alpha_{20}(t)x^2 + \alpha_{11}(t)xy + \alpha_{02}(t)y^2 + \dots, \\ v(x, y, t) &= \beta_{10}(t)x + \beta_{01}(t)y + \beta_{20}(t)x^2 + \beta_{11}(t)xy + \beta_{02}(t)y^2 + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Отметим, что аналитическая итерация $u(x, y, t)$ и $v(x, y, t)$ удовлетворяет дифференциальным уравнениям (2)

$$\frac{du}{dt} = \omega(u, v), \quad \frac{dv}{dt} = \sigma(u, v), \quad (13)$$

которые и надлежит сопоставлять исходной системе с периодической зависимостью от t .

§ 3. Обобщим метод А. Н. Коркина* построения аналитической итерации, который он применил к случаю функции одной переменной (3). Исходя из (11), нетрудно получить уравнения

$$\begin{aligned}\frac{\partial u(x, y, t)}{\partial t} &= \omega(x, y) \frac{\partial u(x, y, t)}{\partial x} + \sigma(x, y) \frac{\partial u(x, y, t)}{\partial y}, \\ \frac{\partial v(x, y, t)}{\partial t} &= \omega(x, y) \frac{\partial v(x, y, t)}{\partial x} + \sigma(x, y) \frac{\partial v(x, y, t)}{\partial y}.\end{aligned}\quad (12)$$

Будем искать $u(x, y, t)$ и $v(x, y, t)$ в виде рядов (10). Сравнивая (10) и (3), мы можем написать условия

$$\begin{aligned}\alpha_{10}(0) &= 1, \quad \alpha_{01}(0) = \alpha_{20}(0) = \alpha_{11}(0) = \dots = 0, \\ \beta_{01}(0) &= 1, \quad \beta_{10}(0) = \beta_{20}(0) = \beta_{11}(0) = \dots = 0;\end{aligned}\quad (13)$$

$$\alpha_{ik}(1) = A_{ik}, \quad \beta_{ik}(1) = B_{ik}.\quad (14)$$

Функции $\omega(x, y)$ и $\sigma(x, y)$ будем искать в виде рядов

$$\begin{aligned}\omega(x, y) &= \omega_{10}x + \omega_{01}y + \omega_{20}x^2 + \omega_{11}xy + \omega_{02}y^2 + \dots, \\ \sigma(x, y) &= \sigma_{10}x + \sigma_{01}y + \sigma_{20}x^2 + \sigma_{11}xy + \sigma_{02}y^2 + \dots.\end{aligned}\quad (15)$$

Подставляя (10) и (15) в (12) и приравнявая коэффициенты при y^k , мы получим дифференциальные рекуррентные уравнения для $\alpha_{ik}(t)$ и $\beta_{ik}(t)$. Первая четверка этих уравнений имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha_{10}}{dt} &= \omega_{10}\alpha_{10} + \sigma_{10}\alpha_{01}, \quad \frac{d\beta_{10}}{dt} = \omega_{10}\beta_{10} + \sigma_{10}\beta_{01}, \\ \frac{d\alpha_{01}}{dt} &= \omega_{01}\alpha_{10} + \sigma_{01}\alpha_{01}, \quad \frac{d\beta_{01}}{dt} = \omega_{01}\beta_{10} + \sigma_{01}\beta_{01}.\end{aligned}\quad (16)$$

Решая (16) совместно с начальными условиями (13), получим

$$\begin{aligned}\alpha_{10}(t) &= e^{pt} \left(\cos Dt + \frac{\omega_{10} - \sigma_{01}}{2D} \sin Dt \right), \\ \alpha_{01}(t) &= e^{pt} \frac{\omega_{01}}{D} \sin Dt, \quad \beta_{01}(t) = e^{pt} \frac{\sigma_{10}}{D} \sin Dt, \\ \beta_{10}(t) &= e^{pt} \left(\cos Dt - \frac{\omega_{10} - \sigma_{01}}{2D} \sin Dt \right),\end{aligned}\quad (17)$$

где p и D определяются (7), а также формулами

$$p = \frac{\omega_{10} - \sigma_{01}}{2}, \quad -D^2 = p^2 - (\omega_{10}\sigma_{01} - \sigma_{10}\omega_{01}).$$

Используя теперь в (17) условия (14), мы получим следующие выражения для ω_{10} , ω_{01} , σ_{10} и σ_{01} :

$$\begin{aligned}\omega_{10} &= \frac{1}{2} \left(\ln \Delta + \frac{A_{10} - B_{01}}{\sqrt{\Delta}} \frac{D}{\sin D} \right), \quad \omega_{01} = \frac{A_{01}}{\sqrt{\Delta}} \frac{D}{\sin D}, \\ \sigma_{10} &= \frac{B_{10}}{\sqrt{\Delta}} \frac{D}{\sin D}, \quad \sigma_{01} = \frac{1}{2} \left(\ln \Delta - \frac{A_{10} - B_{01}}{\sqrt{\Delta}} \frac{D}{\sin D} \right).\end{aligned}\quad (18)$$

Дальнейшие вычисления $\alpha_{ik}(t)$ и $\beta_{ik}(t)$ можно упростить, воспользовавшись таким следствием из условий 2) и 3) § 2:

$$\begin{aligned}u[u(x, y), v(x, y), t] &= u[u(x, y, t), v(x, y, t)], \\ v[u(x, y), v(x, y), t] &= v[u(x, y, t), v(x, y, t)].\end{aligned}\quad (19)$$

* Кроме А. Н. Коркина, этим вопросом занимались и другие авторы (см., например, библиографию в (2), а также (4, 5)).

Подставляя в (19) ряды (3) и (10) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $x^i y^k$, мы получим рекуррентные системы линейных алгебраических уравнений, позволяющие однозначно определять $\alpha_{ik}(t)$ и $\beta_{ik}(t)$ через (17). Заметим, что эти системы позволяют вычислять коэффициенты рядов (10) при условиях более широких, чем (8) и (9) именно

$$\pm \frac{p}{iD} \neq \frac{l-k}{l+k} \quad (2)$$

где l и k — целые числа и $l \geq 0$, $k \geq -1$, $l+k \geq 1$.

Аналогичные системы уравнений, позволяющие выразить ω_{ik} и σ через (18), можно получить, воспользовавшись функциональными уравнениями

$$\begin{aligned} \omega[u(x, y), v(x, y)] &= \frac{\partial u(x, y)}{\partial x} \omega(x, y) + \frac{\partial u(x, y)}{\partial y} \sigma(x, y), \\ \sigma[u(x, y), v(x, y)] &= \frac{\partial v(x, y)}{\partial x} \omega(x, y) + \frac{\partial v(x, y)}{\partial y} \sigma(x, y), \end{aligned} \quad (2)$$

которые вытекают из (12), если в последних положить $t = 1$. Для этого нужно подставить ряды (15) и (3) в (21) и приравнять затем коэффициенты при одинаковых степенях $x^i y^k$ в обеих частях равенств.

§ 4. Будем называть итерационной областью функций $u(x, y)$ и $v(x, y)$, соответствующей некоторой окрестности точки (α, β) , получае- мой из (2), часть плоскости, обладающую следующими свойствами: во-первых, она включает окрестность точки (α, β) ; во-вторых, координаты любой точки этой области могут быть получены как значения некоторых целочисленных итераций $u_n(x, y)$ и $v_n(x, y)$ (n — целое положительное или отрицательное число) при аргументах x и y , взятых из этой окрестности. В зависимости от вида $u(x, y)$ и $v(x, y)$ итерационная область может быть, вообще говоря, как частью плоскости, так и всей плоскостью.

Нетрудно видеть, что функции $\omega(x, y)$ и $\sigma(x, y)$ с помощью уравнений (21) могут быть продолжены на всю итерационную область. В силу этого обстоятельства может быть высказана следующая теорема.

Т е о р е м а 2. При выполнении условий теоремы 1 аналитическая итерация существует во всей итерационной области как решение (11), соответствующее начальным значениям x и y .

В заключение выражаю благодарность Н. И. Ахиезеру и А. Д. Мышкису за обсуждение результатов.

Институт математики
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступило
14 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Малкин, Теория устойчивости движения, М.—Л., 1952. ² Н. Г. Чиботарев, Теория групп Ли, М.—Л., 1940. ³ A. Korkine, Bull. d. sci. math. (2), 6, 228 (1882). ⁴ П. Монтель, Нормальные семейства аналитических функций М.—Л., 1936. ⁵ Ж. Валирон, Аналитические функции, М., 1957. ⁶ А. А. Шапранов, Атомная энергия, Приложение № 4, 83 (1957).

Д. В. ШАРИКАДЗЕ

АВТОМОДЕЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ И ТОЧЕЧНЫЙ ВЗРЫВ В МАГНИТНОЙ ГАЗОДИНАМИКЕ ПРИ БЕСКОНЕЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ГАЗА

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 9 V 1959)

В настоящей работе исследуется автомодельное движение газоман-
гнитной среды, обладающей бесконечно большой проводимостью, при
предположении, что напряженность магнитного поля можно представить
как степенную функцию энтропии.

Уравнения, характеризующие нестационарные течения газа, нахо-
дящегося в магнитном поле и обладающего бесконечно большой прово-
димостью и центральной симметрией, имеют вид (1)

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{h^2}{\rho} \left(\frac{\partial \ln h}{\partial r} + \frac{m}{r} \right) = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \ln \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \ln \rho}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial r} + N \frac{u}{r} = 0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial \ln p}{\partial t} + u \frac{\partial \ln p}{\partial r} + k \frac{\partial u}{\partial r} + kN \frac{u}{r} = 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial \ln h}{\partial t} + u \frac{\partial \ln h}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial r} + (N - m) \frac{u}{r} = 0, \quad (4)$$

где u — скорость газа; ρ — плотность; p — давление; $k = c_p / c_v$;
 $H = H / \sqrt{4\pi}$; H — напряженность магнитного поля, в рассматриваемом
случае всегда перпендикулярная скорости движения газа.

При этом, если в уравнениях Максвелла пренебречь током смеще-
ния, то плотность тока запишется в виде

$$j = \frac{c}{4\pi} \left(\frac{\partial H}{\partial r} + m \frac{H}{r} \right), \quad (5)$$

где для одномерного течения $N = 0$, $m = 0$, когда $H = H_z(r, t)$, $j = j_\varphi$;
для цилиндрически-симметричного течения $N = 1$, $m = 0$, когда
 $H = H_z(r, t)$, $j = j_\varphi$, и $N = 1$, $m = 1$, когда $H = H_\varphi$, $j = j_z$.

Из (2) и (4) сразу получаем первый интеграл системы уравнений,
показывающий условие вклеенности в вещество магнитных силовых
линий

$$h = b(s) \rho r^m, \quad (6)$$

где s — энтропия.

Подставляя вместо давления значение

$$p = \sigma(s) \rho^k \quad (7)$$

полагая, что h можно представить в виде

$$h = b(s) \rho r^m = b_0 \sigma^n(s) \rho r^m, \quad (8)$$

$b_0 = \text{const}$, и исключая p и h из (1) — (4), получим

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + \rho^{k-1} \sigma \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial r} + k \frac{\partial \ln \rho}{\partial r} \right) + b_0^2 \sigma^{2n} \rho^{2m} \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial r} + n \frac{\partial \ln \sigma}{\partial r} + \frac{2m}{r} \right) = 0.$$

$$\frac{\partial \ln \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \ln \rho}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial r} + N \frac{u}{r} = 0,$$

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial t} + u \frac{\partial \ln \sigma}{\partial r} = 0.$$

Легко проверить, что автомодельное решение этой системы можно написать в виде (1)

$$u = t^{a_1-1} \xi_1(z), \quad \rho = t^{a_2} \xi_2(z), \quad \sigma = t^{a_3} \xi_3(z), \quad (1)$$

где

$$z = r t^{-a_1}, \quad a_3 = 2(a_1 - 1) - (k - 1)a_2, \quad n = \frac{2(1 - m)a_1 - (a_2 + 2)}{2a_3}.$$

Заметим, что если $b(s) = \text{const}$, то $n = 0$, что наложило бы дополнительную связь на a_1 и a_2 и ограничило бы число возможных автомодельных движений. Подставляя (10) в (9), после введения обозначений

$$xz = \xi_1; \quad (1)$$

$$k \xi_2^{k-1} \xi_3 = y z^2; \quad (1)$$

$$b_0^2 \xi_3^{2n} \xi_2 z^{2m-2} = 2\eta, \quad (1)$$

мы после простых преобразований получим

$$(x + x'z)(a_1 - x) = (a_1 - 1)x + \frac{y}{k} \left(k \frac{\xi_2'}{\xi_2} z + \frac{\xi_3'}{\xi_3} z \right) + 2\eta \left(\frac{\xi_2'}{\xi_2} z + n \frac{\xi_3'}{\xi_3} z + 2m \right) \quad (14)$$

$$\frac{\xi_2'}{\xi_2} z = \frac{a_2 + (N + 1)x}{a_1 - x} + \frac{x'z}{a_1 - x}, \quad \frac{\xi_3'}{\xi_3} z = \frac{a_3}{a_1 - x},$$

где $x' = dx/dz$, $\xi_2' = d\xi_2/dz$, $\xi_3' = d\xi_3/dz$.

Взяв логарифмическую производную от (12) и (13)

$$(k - 1) \frac{\xi_2'}{\xi_2} z + \frac{\xi_3'}{\xi_3} z - 2 = \frac{y'}{y} z, \quad (15)$$

$$\frac{\xi_2'}{\xi_2} z + 2n \frac{\xi_3'}{\xi_3} z + 2(m - 1) = \frac{\eta'}{\eta} z \quad (16)$$

и подставляя в (14), получим

$$[(a_1 - x)^2 - y - 2\eta] x'z = y \left[\frac{2(a_1 - 1) + b_2}{k} + (N + 1)x \right] + 2\eta \left[(N - m + 1)x + \left(a_1 + \frac{a_2}{3} - 1 \right) \right] - x(1 - x)(a_1 - x); \quad (17)$$

$$(k - 1) x'z = (a_1 - x) \frac{y'}{y} z - [N(k - 1) + (k + 1)]x + 2; \quad (18)$$

$$x'z = (a_1 - x) \frac{\eta'}{\eta} z - (N - 2m + 3)x + 2. \quad (19)$$

Разрешая (17), (18) и (19) относительно $d \ln z / dx$, получаем:

$$\frac{d \ln z}{dx} = \frac{(a_1 - x) d \ln y / dx - (k - 1)}{[N(k - 1) + k + 1]x - 2} = \quad (20)$$

$$= \frac{(a_1 - x)^2 - y - 2\eta}{y \left[\frac{2(a_1 - 1) + a_2}{k} + (N + 1)x \right] + 2\eta \left[(N - m + 1)x + \left(a_1 + \frac{a_2}{2} - 1 \right) \right] x(1 - x)(a_1 - x)}$$

$$\frac{d \ln z}{dx} = \frac{(a_1 - x) d \ln \eta / dx - 1}{(N - 2m + 3)x - 2}. \quad (21)$$

Таким образом, как в обычной газовой динамике, так и в магнитной гидродинамике задача интегрирования исходной системы уравнений в частных производных первого порядка сводится для автомодельных движений к одной квадратуре и двум обыкновенным дифференциальным уравнениям первого порядка. После интегрирования (20), (21) мы получим полное решение системы, зависящей от 6 произвольных постоянных a_2, τ, c_1, c_2, c_3 , где c_1, c_2, c_3 — постоянные интегрирования, что можно формально считать полным интегралом исходной системы уравнений.

При одномерном течении, т. е. при $N=0$ и $m=0$, полагая $a_1=1$, $a_2=0$, мы получим особое решение ⁽²⁾. В самом деле, приравнявая числитель и знаменатель дроби в правой части (20) к нулю, получим

$$(1-x)^2 = y + 2\eta,$$

учитывая, что

$$x = \frac{\xi_1}{z} = \frac{u}{z} = u \frac{t}{r}, \quad y = \frac{k}{z^2} \xi_2^{k-1} \xi_3 = \frac{kp}{\rho} \frac{t^2}{r^2} = c^2 \frac{t^2}{r^2}$$

где $c = \sqrt{kp/\rho}$ — обычная скорость звука),

$$2\eta = b_0^2 \sigma^{2n} \rho \frac{t^2}{r^2} = c_{\text{мг}}^2 \frac{t^2}{r^2}$$

где $c_{\text{мг}} = \sqrt{b^2 \rho} = \sqrt{H^2 / 4\pi \rho}$ — магнитогазодинамическая скорость), будем иметь

$$\frac{r}{t} = u \pm c_{\text{м}}$$

где $c_{\text{м}} = \sqrt{c^2 + c_{\text{мг}}^2}$.

Если магнитного поля нет, то $b_0=0$, $\eta=0$, и из (20) получаем

$$\begin{aligned} \frac{d \ln z}{dx} &= \frac{(a_1 - x) d \ln y / dx - (k-1)}{[N(k-1) + k+1]x - 2} = \\ &= \frac{(a_1 - x)^2 - y}{y \left[\frac{2(a_1 - 1) + a_2}{k} + (N+1)x \right] - x(1-x)(a_1 - x)}. \end{aligned}$$

из второго уравнения (14)

$$-d \ln \xi_2 = \frac{a_2 + (N+1)x}{x - a_1} d \ln z + d \ln (x - a_1),$$

т. е. уравнения, описывающие автомодельные движения обычной газовой динамики ^(3, 4).

Рассмотрим теперь «точечный взрыв» в магнитной газодинамике. Отметим, что автомодельное движение будет иметь место только в том случае, если до взрыва в веществе заранее создано распределение токов по r в виде $j \sim 1/r^{\frac{N+3}{2}}$.

Напишем теперь условия на фронте ударной волны при перпендикулярном магнитном поле и при $N=0$ или $N=1$:

$$\begin{aligned} D = \frac{dr}{dt} &= a_1 \frac{r}{t}, \quad \rho = \rho_a \left[\frac{\frac{k+1}{k-1} p + \frac{3}{2} b^2 p^3 r^2}{p + \frac{1}{2} b^2 p^3 r^2} \right], \\ p + \frac{h^2}{2} &= \frac{2}{k+1} \rho_a D^2 = \frac{k+1}{3} \rho_a u^2, \end{aligned} \quad (22)$$

где $u = t^{a_1-1} z x$, $\rho = t^{a_2} \xi$, $p = t^{2(a_1-1)+a_2} y z^2 \xi$, $\frac{h^2}{2} = \frac{H^2}{8\pi} = t^{2(a_1-1)+a_2} \eta z^2 \xi$.

Из (20) — (22) видно, что неопределенными остаются константы a_1 и a_2 , которые в данном случае можно определить, как в обычной газодинамике, из энергетических условий.

Выражение полной энергии с учетом магнитного поля для ударной волны в любой момент времени имеет вид

$$E = B \int_0^{r_H} \left(\frac{p}{k-1} + \frac{\rho u^2}{3} + \frac{H^2}{8\pi} \right) r^N dr, \quad (23)$$

где $B = 2$ при $N = 0$; $B = 2\pi$ при $N = 1$; r_H — координата фронта ударной волны.

Подставляя значения p , u , H из (22) в (23), получим

$$E = B \int_0^{r_H} t^{2(a_1-1)+a_2+(N+1)a_1} \left(\frac{y z^2}{k(k-1)} \xi + \frac{x^2 z^2}{2} \xi + y z^2 \xi \right) z^N dz. \quad (24)$$

Поскольку полная энергия постоянна, то интеграл (24) не должен зависеть от t , и поэтому

$$(N+3)a_1 = 2 - a_2.$$

При $N = 0$ или $N = 1$ и $m = 0$ $\frac{p}{p_a} = \frac{k+1}{k-1}$, а при $m = 1$ $\frac{p}{p_a} =$

$\frac{k+1}{k-1} \frac{p + \frac{3}{2} b^2 p^2 r^2}{p + \frac{1}{2} b^2 p^2 r^2}$. Однако на некотором интервале r $p \gg b^2 p^2 r^2$ и $p = p_a \frac{k+1}{k-1}$, при этом $a_2 = 0$. Поэтому $a_1 = \frac{2}{N+3}$ и $n = \frac{1}{2} + \frac{m}{N+1}$. Следовательно, для плоской волны $N = 0$, $m = 0$, $a_1 = \frac{2}{3}$, $n = \frac{1}{2}$; для цилиндрической волны при $H = H_z$ имеем $N = 1$, $m = 0$, $a_1 = \frac{1}{2}$, $n = \frac{1}{2}$; а при $H = H_\phi$ $N = 1$, $m = 1$, $a_1 = \frac{1}{2}$, $n = 1$.

Отсюда следует, что на фронте ударной волны $p \sim h^2 \sim u^2 \sim 1/r^{N+1}$, а распределение токов на фронте ударной волны будет иметь вид

$j \sim h/r \sim 1/r^{\frac{N+3}{2}}$. Таким образом, мы получаем, что на фронте ударной волны распределение параметров p , h и j по r не зависит от направления напряженности магнитного поля, и для плоской волны будем иметь $p \sim h^2 \sim \frac{1}{r}$, $j \sim \frac{1}{r^{3/2}} \sim \frac{h}{r}$, а для цилиндрической $p \sim h^2 \sim \frac{1}{r^2}$, $j \sim \frac{1}{r^2} \sim \frac{h}{r}$. Распределение параметров за фронтом волны будет иное, чем в случае «точечного взрыва» без поля.

В заключение выражаю свою искреннюю благодарность проф. К. П. Станюковичу за интерес к работе и обсуждения и акад. Я. Б. Зельдовичу за ценные указания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. А. Баум, С. А. Каплан, К. П. Станюкович, Введение в космическую газодинамику, 1958.
- ² С. А. Каплан, К. П. Станюкович, ДАН, 95 769 (1954).
- ³ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, 1957.
- ⁴ К. П. Станюкович, Неустановившиеся движения сплошной среды, 1955.

В. М. БРЕЙТМАН

МЕТОД ПРИБЛИЖЕННОГО РАСЧЕТА ИОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА ПОСРЕДСТВОМ МОДЕЛИРОВАНИЯ В ТРЕХМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ВАННЕ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 11 III 1959)

1. Как известно (¹⁻⁴), движение ионов (электронов) в двухмерном электростатическом поле при наличии влияния пространственного заряда описывается уравнениями

$$\partial^2 \varphi / \partial x^2 + \partial^2 \varphi / \partial z^2 = -4\pi \rho / \varepsilon; \quad mv^2 = 2e\varphi; \quad \rho = I/v, \quad (1)$$

объединяемыми в одно линейное обобщенное уравнение Пуассона

$$\partial^2 \varphi / \partial x^2 + \partial^2 \varphi / \partial z^2 = -f(\varphi; x, z), \quad \text{где } f = 2\sqrt{2\pi} (1/\varepsilon) \sqrt{m/eJ/\sqrt{\varphi}}; \quad (I)$$

уравнением непрерывности

$$\partial J / \partial x + \partial J / \partial z = 0; \quad (II)$$

уравнением Гамильтона — Якоби (уравнение движения)

$$(\partial A / \partial x)^2 + (\partial A / \partial z)^2 = 2em\varphi, \quad (III)$$

где $\varphi(x, z)$ — потенциал; $J(x, z)$ — плотность тока; v — скорость иона; $\rho(x, z)$ — плотность пространственного заряда; x, z — декартовы координаты; ε — диэлектрическая постоянная; $m = \text{const}$ — масса; $e = \text{const}$ — заряд; $A = \int mv \, dt$ — действие (вдоль траектории τ). Принимается, что: 1) форма электродов и потенциалы на них заданы; 2) на эмиттере $\varphi = 0$, $\partial \varphi / \partial n = 0$; 3) эмиссионная способность эмиттера неограничена.

2. Ввиду непреодоленных до сих пор (^{1,4}) трудностей решения рассматриваемой задачи в данной статье предлагается метод ее приближенного решения посредством моделирования в трехмерном электролите, т. е. в электролитической ванне, в которой имеются особым образом рассчитанные рельефные изолирующие «дно» и крайние электроды (соответствующие эмиттеру и коллектору)*. Как известно, распределение потенциала $\Psi(x, y, z)$ в трехмерном электролите без распределенных источников тока описывается уравнением Лапласа $\Delta \Psi(x, y, z) = 0$. При этом распределение потенциала $\varphi_0(x, z)$ на поверхности $G_0(x, z)$ электролита описывается уравнением вида (I). Мы покажем путь приближенного расчета поля Ψ по известному полю φ_0 , позволяющий вывести соответствующие приближенные формулы для расчета трехмерных электролитических моделей двухмерных полей $\varphi_0(x, z)$. Наша задача несколько упрощается тем, что уравнение (II) автомодельно, а уравнение (III) также не накладывает никаких ограничений на подобие полей φ . Величины J найдем как $J[\varphi(x, z); x, z]$ с помощью принятого нами обобщенного закона Ленгмюра (7).

* Напомним, что поверхность электрода является эквипотенциальной лишь при полном отсутствии поляризуемости.

3. Будем рассматривать поле $\Psi(x, y, z)$ как продолжение поля $\varphi(x, z)$ из плоской области $G_0(x, z)$ в область $Q(x, y, z)$, при условиях: 1) поле Ψ имеет две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии $G_0(x, z)$ и $Q_0(x, y)$; 2) $(\partial\Psi/\partial y)_{y=0} = 0$. Инвариантная геометрическая связь между такими полями φ_0 и Ψ , установленная в работе (5), имеет вид

$$X[g(s_0, s_*)] = \ln W_\theta, \quad W_\theta = (b\omega_\theta)^\alpha, \quad (2)$$

где

$$\omega_\theta = (\cos^{4/3}\theta)^{3/4} (\cos\theta)^{-1} = \text{invar}, \quad \theta = \text{invar}, \quad a = 2^{1/4}/3\sqrt{\pi}, \quad b = 1; \quad (3)$$

$$X[g(s_0, s_*)] = \left(\frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{m}{e}}\right)^{1/2} \int_{s_0}^{s_*} \left| \frac{J}{\varphi^{3/2}} \right|^{1/2} ds = \text{invar}. \quad (4)$$

Для силовых линий, выражающих форму изолирующего дна модели в (2) будет

$$\omega_\theta = (\sin^{4/3}\theta)^{3/4} (\cos\theta)^{-1}, \quad a = 2^{1/4}/3\sqrt{\pi}, \quad b = \cos\theta_{s_0} = \text{const}. \quad (5)$$

При выводе X из уравнения $\partial E_x/\partial x + \partial E_z/\partial z = -f$, где $E_s^* = -\partial\varphi/\partial s$, т. е.

$$X_E[g(s_0, s_*)] = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{m}{e}} \int_{s_0}^{s_*} \frac{J}{E_s \sqrt{\varphi}} ds, \quad (6)$$

в формулах (2), (5) для линий уровня $\varphi_0 = \text{const}$ будет $a = 1/6\sqrt{2\pi}$, а для силовых линий дна модели кроме того ω_θ будет по (5), а $b = \cos\theta_{s_0}$.

4. Для отыскания формы силовой поверхности $S(x, y, z)$ (см. (5)) при моделировании в трехмерном электролите следует, пользуясь глубинным зондом, снять несколько горизонтальных сечений поля $\Psi(x, y, z)$. Практически, однако, пренебрегая второй кривизной, можно считать S цилиндрическими поверхностями, образованными вертикальной прямой, перемещаемой вдоль силовой линии s на $G_0(x, z)$. Приближенный расчет при такой форме S с успехом осуществляется, например, при $\frac{y}{L} 100 \leq 20\%$, $L = \text{const}$.

5. Необходимо, чтобы поля $\varphi_0(x, z)$ на открытой плоской поверхности электролита и $\varphi(x, z)$ по (1) были геометрически подобны. Для того чтобы растянуть (или сжать) поле φ до поля φ_1 , тождественно совпадающего с полем на поверхности электролита, необходимо удовлетворить инварианту Пуассона классического подобия, следующему из (1): $P_0 = \frac{fs^2}{\varphi} = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{m}{e}} P = \text{invar}$, где величина P , которую мы назовем классическим первеансом (см. (4)), физически интерпретируемая как проводимость, имеет вид $P_1 = Js^2/\varphi^{3/2}$, $P_2 = Js/E_s\sqrt{\varphi}$, $P_3 = I/\varphi^{1/2}$ и т. д.

Величина P становится инвариантом подобия при постоянстве m, e, ε . Соответствующая величине P интегральная величина, например, $\Pi_1 =$

$$= \left(\int_{(s)} \left| \frac{J}{\varphi^{3/2}} \right|^{1/2} ds_1 \right)^2 = \varepsilon \sqrt{\frac{e}{m}} X^2, \quad \Pi_2 = \int_{(s)} \frac{J}{E_s \varphi^{1/2}} ds_1 = \varepsilon \sqrt{\frac{e}{m}} X_E, \quad \text{может быть}$$

названа интегральным первеансом с расширенным физическим смыслом — обобщенная проводимость.

$$\begin{aligned} &\text{Имеем очевидную связь: } \Pi_1 = \left(\int_{(v)} |P_1|^{1/2} dv_1 \right)^2, \quad \Pi_2 = \int_{(v)} P_2 dv_1, \quad X_1 = \\ &= \left(\frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{m}{e}} \right)^{1/2} \int_{(v)} |P_1|^{1/2} dv_1, \quad X_2 = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{m}{e}} \int_{(v)} P_2 dv_1, \quad P_1 = (d(\Pi_1^{1/2})/dv)^2, \quad P_2 = \\ &= d\Pi_2/dv, \quad v = \ln s. \end{aligned}$$

6. Поле плотности тока¹ найдем следующим путем. Плотность тока J_0 данной точке, расположенной на эмиттере (катоде), аппроксимируем обобщенным законом Ленгмюра в виде

$$\varphi(s) \cong C_0 J_0^{2/3} s^{4/3} (1 + \alpha_1 s^{1/3} + \alpha_2 s^{2/3} + \dots), \quad (7)$$

где $C_0 = (9\pi/\varepsilon)^{2/3} (2e/m)^{-1/3} = \text{const}$; $s \equiv s(x, z)$ — расстояние от эмиттера вдоль силовой линии s в прикатодной области (например $0 \leq s \leq 10\%$ электродного расстояния L); $\varphi(s)$ — потенциал в точке $s(x, z)$. Таким образом по прикатодному распределению $\varphi(s)$ рассчитаем распределение плотности тока J_0 на эмиттере. В заданном или рассчитанном поле $\varphi(x, z)$ построение траекторий произведем известными графо-аналитическими способами, определив тем самым форму трубок тока, на основании чего, вычислив распределение J_0 на эмиттере по формуле (7), найдем распределение $J(x, z)$ в пучке.

7. Задача решается в процессе последовательных приближений. Задается нулевое приближение поля $\Psi_{(0)}(x, y, z)$ в области (x, y, z) , которое изображается соответствующей моделью * нулевого приближения. Испытание в электролитической ванне дает первое приближение поля $\varphi_{(1)}(x, z)$, отображаемого на поверхности электролита. Строим поле $\varphi_{(1)}$ семейства силовых линий и траекторий известными графо-аналитическими способами.

В прикатодной области, зная $\varphi_{(1)}$, рассчитываем по формуле (7) величины $\alpha_{1(1)}$, $\alpha_{2(1)}$ и искомую $J_{0(1)}$. Для этого: обрабатываем исходные экспериментальные данные о распределении $\varphi_{(1)}(s)$, например, в 10 точках на s ; составляем 10 начальных уравнений; посредством метода наименьших квадратов составляем систему из 3 нормальных уравнений с 3 неизвестными J_0 , α_1 , α_2 и решаем ее методом алгоритмов Гаусса.

Выполнив это для нескольких точек на эмиттере, получаем распределение плотности тока $J_{0(1)}(x, z)$ вдоль эмиттера (катода). Зная формы трубок тока в поле $\varphi_{(1)}(x, z)$, рассчитываем распределение плотности тока $J_{(1)}(x, z)$ в области всего пучка. Теперь, зная величины m , e , ε , $\varphi_{(1)}(s_{(1)})$, $J_{(1)}(s_{(1)})$, $s_{(1)} \equiv s_{(1)}(x, z)$, вычисляем интегральную метрику $X(s_1, s_2)$, например, (4). По соответствующей формуле (2) находим угловую метрику Ψ , определяя форму эквипотенциали $\Psi_{(1)} = \text{const}$ анода и по (5) силовых линий дна в поле Ψ , отображая последние соответствующим рельефным изолирующим дном модели первого приближения. Форма эмиттера в модели изображается проводящей поверхностью, образованной прямыми, пересекающими плоскость $G_0(x, z)$ под постоянным углом $\theta_0 = 3/8\pi = 67^\circ,5$ в точках на линии эмиттера. Рассчитанная модель изготавливается и испытывается в электролитической ванне. Так находится второе приближение поля $\varphi_{(2)}(x, z)$. Весь цикл расчетов и моделирования повторяется n раз, давая n -е приближение поля $\varphi_{(n)}(x, z)$. Практически обычно достаточным оказывается $n = 3$, для формы пучка $n = 2$. Как видно, в рассмотренном процессе вычислений находятся оба поля $\varphi(x, y, z)$ и $\varphi_0(x, z)$.

8. Выведем упрощенные приближенные зависимости для расчета указанных моделей. Согласно закону Ома $j = \varepsilon$, где $j = J/J_0$, $J_0 = \text{const}$, $\varepsilon_1 = E/E_0$, $E_0 = \text{const}$. Замечая, что $\mu = l/l_0$, $l_0 = \text{const}$, где l — длина дуги эквипотенциали ** внутри данной трубки тока в данном месте ее сечения, получаем $\mu = \varepsilon_1^{-1}$. При $y \ll L$, допуская приближенно $\eta \cong \mu$, где $\eta = y/y_0$, $y_0 = \text{const}$, исходя из случая $\varphi_0 = \xi^{2/3}$, получим $\eta \cong \xi^{3/4} \xi^{-1/4}$. Отсюда, согласно $X(\xi_0, \xi) = \frac{2^{1/4}}{3 \sqrt{\pi}} \ln \left(\frac{\xi}{\xi_0} \right)$ (см. (6)), полагая $\xi_0 =$

* Известно, что силовые поверхности в электролите изображаются изолирующими материалами, а эквипотенциальные поверхности — проводящими материалами.

** Здесь рассматривается поле $\Psi_0(x, y)$ в вертикальной плоскости $Q(x, y)$ симметрии двухмерной электролитической модели.

$= 1$, соответственно обобщая (заменяя ξ через s), получим

$$\eta \cong \exp \left\{ \frac{3\sqrt{\pi}}{2^{1/4}} X [g(1, s)] \right\}. \quad (6)$$

Аналогично, исходя из (6), получим

$$\bar{\eta} \cong \exp \{ 2\sqrt{2\pi} X_{E_s} [g(1, s)] \}. \quad (7)$$

Формула (8) предпочтительнее, ибо величина $E_s = -d\varphi/ds$, входящая в (9), всегда связана с дополнительными приближенными вычислениями, ошибка которых, как известно, может достигать 10%. На основании (8) (9) выводятся также приближенные выражения для расчета формы эквивалентных потенциалов $\Psi = \text{const}$.

Интересно, что результат приближенного математического аналитического расчета формы силовых линий (изолирующего дна) в трехмерном электролите, выполненного в работе (6) при упрощающем условии $y \ll L$, тождественно совпадает с нашей формулой (9), если под X_E понимать наше выражение (6). Наша проверка показала, однако, что эти упрощенные формулы допустимы только при некоторых ограниченных отклонениях распределения потенциала от ленгмюровского*.

9. Изложенный метод был проверен прежде всего путем моделирования поля $\varphi(x)$ плоско-параллельного диода и полей $\varphi(x, z)$ цилиндрических диодов со сходящимися и с расходящимися пучками. Во всех случаях получены удовлетворительные результаты, с погрешностями (не более 1% от $\varphi(L)$), не превышающими величин, обусловленных экспериментированием в электролитической ванне. Уже здесь показательно, что правильные результаты, отображающие геометрию полей $\varphi(x, z)$, получены путем стандартных расчетов по формулам (2) без введения каких-либо дополнительных соображений о геометрии полей $\varphi(x, z)$. Последнее объясняется тем, что величины интегральных метрик $X[g(s_1, s_2)]$, в которых содержатся все характеристики поля $\varphi(x, z)$, в том числе величины $J(x, z)$, полностью отображают геометрию этого поля.

В дальнейшем метод был применен к решению двумерных задач. Таким путем, например, рассчитаны $\varphi(x, z)$, $J(x, z)$ и форма пучка (констатируется сходимость итерации), расходящегося под действием пространственного заряда ленточного пучка в плоско-параллельном диоде при конечных размерах эмиттера.

Выражаю благодарность акад. А. А. Лебедеву за интерес к работе и обсуждение ее на своем семинаре электронной оптики и В. П. Ильину, А. Р. Регелю, П. П. Павинскому за ряд ценных дискуссий.

Поступило
4 VII 1958.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Spangenberg, J. Franklin Inst., 232, 365 (1941). ² К. Шпангенберг, Электронные лампы, 1954. ³ Дж. Р. Пирс, Теория и расчет электронных пучков, 1956. ⁴ Г. Иви, Пространственный заряд, Проблемы современ. физ., в. 7, ИЛ, 1956. ⁵ В. М. Брейтман, Метод расчета ионных оптических систем с учетом пространственного заряда, Межвузовская конференция МЭИ, М., 1957. ⁶ G. Goudet, R. Musson, G. G. P. J. d. Phys. et le Radium, sér. VIII, 6, № 7 (1945).

* Так, например, расчет модели цилиндрического диода с наружным коллектором (при $R_{\text{колл}}/r_{\text{эмт}} = 4,0$) по формуле (9), совпадающей с формулой Гудэ и Мюссон-Женонэ (6), приводит к неудовлетворительному результату (ошибки достигают 3—5,0% от $\varphi(1) = 1$).

академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО, Г. П. ГУРИНОВИЧ и А. М. САРЖЕВСКИЙ

О ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ СО СПЕКТРАМИ, НЕ ПОДЧИНЯЮЩИМИСЯ ПРАВИЛУ ЗЕРКАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ

1. Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и испускания сложных молекул относительно частоты чисто электронного перехода $\nu_{эл}$, установленное В. Л. Левшиным⁽¹⁾, выполняется далеко не всегда⁽²⁾. Отклонения, как было отмечено в⁽³⁾, могут быть двух типов: либо полосы поглощения уже полосы флуоресценции, либо, наоборот, полоса флуоресценции уже полосы поглощения. В частности, оказалось, что для некоторых сложных молекул наблюдается зеркальная симметрия спектров в частотах, а в длинах волн⁽²⁾. Соответственно сложные молекулы были разделены на молекулы первого и второго рода⁽⁴⁾.

На основании изучения зависимости выхода флуоресценции паров от частоты возбуждающего света, включая антистоксову область возбуждения⁽⁵⁾, и зависимости выхода флуоресценции паров от давления постоянных газов при разных частотах возбуждающего света⁽⁶⁾, было предложено считать, что частота чисто электронного перехода у молекул первого рода соответствует максимуму полосы поглощения (точки инверсии). Позже Б. С. Непорентом⁽⁷⁾ была предложена для молекул второго рода схема с 4 уровнями, согласно которой поглощению света соответствует одна пара электронных уровней, а испусканию — вторая.

2. В связи с обнаруженной зеркальной симметрией зависимости степени поляризации от $\nu_{исп}$ и $\nu_{полг}$ относительно $\nu_{эл}$ ⁽⁸⁾ для молекул первого рода представляло значительный интерес изучить эти зависимости для молекул второго рода и попытаться определить таким образом частоту чисто электронного перехода. С этой целью были получены твердые растворы в метилметакрилате двух производных фталимида, относящихся к молекулам второго рода (3,6-тетраметилдиамино-N-метилфталимид и 3-диметиламино-6-аминофталимид), и изучена зависимость степени поляризации флуоресценции этих соединений от частоты возбуждающего света и частоты света флуоресценции. Методика эксперимента вписана в⁽⁸⁾. Результаты измерений приведены на рис. 1 а и в.

При измерении степени поляризации P флуоресценции с частотой, соответствующей пересечению спектров поглощения и испускания $\nu_{исп} = \nu_0$, и возбуждении различными частотами в пределах длинноволновой полосы поглощения для обоих соединений наблюдаются зависимости поляризации от $\nu_{полг}$, изображенные на рис. 1 прямыми 2. Наоборот, при возбуждении $\nu_{полг} = \nu_0$ и измерении степени поляризации в различных частях спектра флуоресценции в обоих случаях получено постоянство степени поляризации в пределах ошибки опыта по спектру испускания (прямые 1). У молекул первого рода в этом случае наблюдается зависимость $P = P(\nu_{исп})$, зеркально-симметричная зависимости $P = P(\nu_{полг})$ относительно частоты чисто электронного перехода $\nu_{эл}$ ⁽⁸⁾. Пределы изменения степени поляризации по спектру поглощения, абсолютное значение предельной степени поляризации и, следовательно, углы, рассчитан-

ные по формуле Левшина — Перрена⁽⁹⁾, имеют те же значения, что и для молекул первого рода⁽⁸⁾. Таким образом, резкое нарушение правила зеркальной симметрии в спектрах у молекул второго рода сопровождается отсутствием зеркальной симметрии в поляризации, причем речь идет не о количественном отклонении от симметрии, а о качественном нарушении этого правила. Молекулы второго рода в отношении поляризации, по-видимому, принципиально отличаются от молекул первого рода.

3. Для наглядности на рис. 1 приведены также спектры поглощения и флуоресценции исследованных соединений. Следует отметить, что спектр

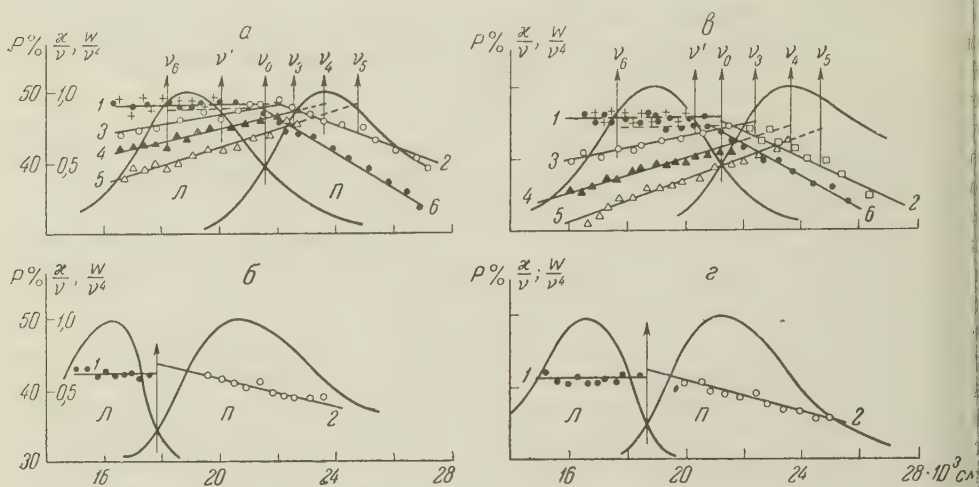


Рис. 1. Спектры поглощения, флуоресценции и зависимость степени поляризации от условий наблюдения и возбуждения 3,6-тетраметилдиамино-N-метилфталимида: а — в твердом полиметилметакрилате; б — в глицерине и 3-диметиламино-6-аминофталимиде; в — в полиметилметакрилате, г — в глицерине

исследованных соединений сильно изменились при переходе к твердым растворам. Во-первых, как спектр поглощения, так и спектр испускания сильно расширились, причем полуширина полосы флуоресценции приблизилась к полуширине полосы поглощения. Вследствие этого нельзя утверждать, что в этих случаях имеет место симметрия в длинах волн. Во-вторых, оба спектра сильно сместились в сторону больших частот даже относительно положения спектров в парах⁽¹⁰⁾. Поэтому было интересно провести поляризационные измерения с глицериновыми растворами. Результаты измерений показали (рис. 1б и г), что никаких существенных изменений поляризационных характеристик при переходе к растворам не происходит, хотя полуширина полосы флуоресценции в этом случае сильнее отличается от полуширины полосы поглощения, чем в твердых растворах. Положение ν_0 находится и в этом случае в области пересечения спектров.

4. Для выяснения специфичности частоты ν_0 у исследованных соединений было проведено также изучение зависимости $P = P(\nu_{\text{исп}})$ при возбуждении разными частотами ν_3 , ν_4 и ν_5 (прямые 3, 4 и 5), в том числе частотой, соответствующей максимуму полосы поглощения ν_4 , где предполагалось положение частоты чисто электронного перехода⁽⁶⁾. Во всех случаях наблюдается изменение P в зависимости от $\nu_{\text{исп.}}$. С другой стороны, при возбуждении флуоресценции светом частоты $\nu' < \nu_0$ степень поляризации не зависит от $\nu_{\text{исп.}}$. Результаты измерения зависимости $P = P(\nu_{\text{исп.}})$ при $\nu_{\text{пол.}} = \nu' < \nu_0$ изображены на рис. 1 а и в крестиками. Кроме того, при измерении степени поляризации флуоресценции с частотой $\nu_6 < \nu_0$ при возбуждении в различных участках спектра поглощения наблю-

сложная зависимость с изломом у ν_0 (прямые б). Все приведенные результаты свидетельствуют о том, что частота ν_0 , соответствующая точке пересечения спектров, является некоторой специфической величиной, характеризующей непосредственно само молекулу. В этой точке происходит изменение поляризационных характеристик свечения. Естественно предположить, что эта частота ν_0 соответствует величине электронной энергии.

Б. Все приведенные экспериментальные факты легко могут быть истолкованы, если предположить, что на поляризацию флуоресценции оказывает влияние внутримолекулярные колебания в возбужденном состоянии, а нижнее электронное состояние ведет себя в отношении поляризации единое целое. Действительно, зависимость P от $\nu_{\text{полг}}$ при измерении

поляризации флуоресценции с частотой ν_0 может быть объяснена тем, что между направлениями дипольных моментов переходов с испусканием стрелка 1', рис. 2а) и с поглощением (стрелки 2, 3, ...) имеет место угол, который приводит к деполяризации флуоресценции. Если абсолютное значение этого угла возрастает с мере удаления от перехода 1, то степень поляризации будет уменьшаться. Безусловно, эти рассуждения и сама схема, носят качественный характер. С другой стороны,

постоянство степени поляризации по спектру испускания свидетельствует о том, что между переходом 1 с возбуждением (возбуждение светом с частотой $\nu_{\text{полг}} = \nu_0$) и переходами с испусканием 1', 2', 3', ... нет угла, изменяющегося по мере уменьшения испущенного кванта, т. е. в нижнем электронном состоянии происходит полное усреднение индивидуальных свойств колебательных подуровней. С этой точки зрения степень поляризации не должна зависеть от $\nu_{\text{исп}}$ и при возбуждении в антистоксовой области спектра $\nu' < \nu_0$ (стрелки а или б). Это действительно наблюдается на опыте.

При измерении поляризации флуоресценции с частотой $\nu_0 < \nu_0$ (например, переход 4') и возбуждении разными частотами (переходы 1, 2, 3, ...) наблюдается зависимость P от $\nu_{\text{полг}}$ при $\nu_{\text{полг}} > \nu_0$ и постоянство P при $\nu_{\text{полг}} < \nu_0$ (переходы а и б). Иными словами, пока возбуждение производится с одного подуровня нижнего электронного состояния на разные подуровни верхнего состояния, степень поляризации зависит от $\nu_{\text{полг}}$, тогда же возбуждение производится с разных колебательных подуровней нижнего состояния на один подуровень возбужденного состояния, то P не зависит от $\nu_{\text{полг}}$.

Несколько сложнее обстоит дело с объяснением зависимости степени поляризации от $\nu_{\text{полг}}$ при возбуждении светом разной частоты $\nu_3, \nu_4, \nu_5 > \nu_0$ (рис. 1а и в). В этом случае необходимо учитывать, что вероятности переходов 2'', 3'', ... (рис. 2б) меньше вероятностей переходов 2', 3', ..., причем разница между вероятностями переходов 3'' и 3' больше, чем между 2'' и 2' *. Это положение используется, например, при рассмотрении контура полос сложных молекул (^{4,11}). Кроме того приходится допустить, что за время возбужденного состояния не успевает установиться полное термодинамическое равновесие в возбужденном состоянии (¹²). Измерения показывают, что температура молекул в возбужденном состоянии значительно превышает температуру, при которой производились эксперименты. Поскольку относительная доля переходов 3'' (по отноше-

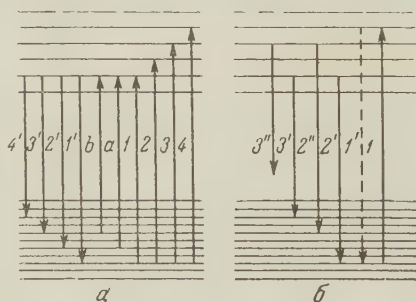


Рис. 2

* Частоты, соответствующие переходам 2' и 2'', 3' и 3'', ..., одинаковы.

нию $3'$) меньше, чем относительная доля переходов $2''$ (по отношению к $1'$), а степень поляризации флуоресценции при возбуждении светом частотой, соответствующей переходу $1'$, и испусканию флуоресценции частотой, соответствующей переходу $3''$ и $2''$, больше, чем у флуоресценции частотой $3'$ или $2'$ соответственно ⁽⁸⁾, то для флуоресценции меньшей частоты (переходы $3''$, $3'$) должно наблюдаться меньшее значение степени поляризации, чем для более высокочастотной флуоресценции (переходы $2''$ и $2'$). Наибольшее значение степени поляризации, равное P при возбуждении светом частоты ν_0 , должно, по-видимому, наблюдаться при измерении степени поляризации флуоресценции частоты, равной частоте возбуждающего света (переход $1'$). Действительно, экстраполяция прямых 3, 4 и до пересечения с прямыми, соответствующими ν_3 , ν_4 и ν_5 (рис. 1 а и б) приводит к значению P , соответствующему возбуждению светом частоты ν_0 . Исходя из тех же представлений, нетрудно объяснить различный наклон прямых 3, 4 и 5.

6. Таким образом, исследование степени поляризации по спектрам поглощения и испускания для молекул второго рода позволяет утверждать, что частота чисто электронного перехода лежит в области пересечения спектров поглощения и флуоресценции. Это утверждение находится в непосредственном противоречии с результатами нахождения электронной энергии по частоте инверсии в парах ⁽⁶⁾. В этой связи следует отметить, что частота инверсии характеризует не расстояние между электронными уровнями, а расстояние между максимумами функций распределения в основном и возбужденном электронных состояниях. Если вероятность перехода с поглощением с высокого колебательного подуровня нижнего электронного состояния меньше, чем переход с поглощением той же частоты с более низкого колебательного подуровня ^(4,11), то максимум функции распределения в возбужденном электронном состоянии в парах будет отстоять от максимума функции распределения в основном состоянии не на величину электронной энергии, а на меньшую величину. Поэтому значение частоты электронного перехода, определенное по частоте инверсии, окажется больше действительного.

Таким образом, частота инверсии, очевидно, не определяет однозначно частоту чисто электронного перехода. Поэтому схема с 4 уровнями, предложенная Б. С. Непорентом ⁽⁷⁾ для молекул второго рода, не может считаться достаточно обоснованной. Кроме того, с точки зрения этой схемы не удается объяснить экспериментальные результаты по изучению поляризации флуоресценции, описанные выше.

Авторы приносят искреннюю благодарность Б. И. Степанову за интерес к работе и ценные дискуссии.

Институт физики
Академии наук БССР

Поступило
4 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Левшин, Люминесценция твердых и жидких веществ, 1951.
- ² Б. С. Непорент, ЖЭТФ, 21, 172 (1951). ³ Б. И. Степанов, Л. П. Каченко, Оптика и спектроскопия, 2, 339 (1957). ⁴ Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Минск, 1956. ⁵ Б. С. Непорент, Н. А. Борисевич, ДАН, 94, 447 (1954). ⁶ Н. А. Борисевич, Б. С. Непорент, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 476 (1956); Оптика и спектроскопия, 1, 536 (1956); Н. А. Борисевич, ДАН, 99, 695 (1954). ⁷ Б. С. Непорент, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 455 (1956); ЖФХ, 30, 2048 (1956); Тр. ГОИ, 25, 3 (1957). ⁸ Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, Изв. АН СССР, сер. физ., 11, 1407 (1958); А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович, А. М. Саржевский, ДАН, 126, № 5 (1959). ⁹ В. Л. Левшин, ЖРФХО, ч. физ., 57, 283 (1925); J. Regé, Inst. Soevay, 322 (1925). ¹⁰ Н. А. Борисевич, Диссертация, ГОИ, 1954. ¹¹ Б. И. Степанов, А. М. Самсон, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн., 1, 5 (1956). ¹² Б. И. Степанов, М. Н. Алленцев, Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1367 (1958); Оптика и спектроскопия, 4, 690 (1958).

Академик В. А. ФОК и Ф. М. КУНИ

О ВВЕДЕНИИ «ГАСЯЩЕЙ» ФУНКЦИИ В ДИСПЕРСИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Как известно, наличие «нефизической» области энергии не позволяет непосредственно сравнивать дисперсионные соотношения с опытом. Чтобы избежать возможности аналитического продолжения амплитуды рассеяния в верхнюю полуплоскость энергии по ее поведению в «физической» области (где эта амплитуда является заданной), нужна формула, выражающая значения функции внутри области аналитичности через ее значения на частотах контура этой области. Вывод такой формулы и основанного на ней условия аналитической продолжимости в верхнюю полуплоскость амплитуды рассеяния, заданной лишь в «физической» области энергии, и составляет цель настоящей работы. Идея данного вывода состоит в введении весовой функции в формулу Коши. С помощью такой функции — путем предельного перехода под знаком интеграла — удастся погасить вклад формулы Коши от любой части контура интегрирования.

1. Рассмотрим вначале область C плоскости комплексного переменного z , ограниченную контуром L , состоящим из отрезка вещественной оси AB и некоторого контура l , лежащего выше вещественной оси. Как выражаются значения функции внутри области аналитичности C через ее предельные значения на контуре l ?

Теорема 1. Пусть функция $g(z)$ аналитична внутри C и непрерывна вплоть до l . Тогда для любого z внутри C

$$g(z) = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{2\pi i} \int_l \frac{g(\xi) \exp[-i\tau(\xi - z)]}{\xi - z} d\xi^{**}; \quad (1)$$

$$g(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_l \frac{g(\xi)}{\xi - z} d\xi + (-2\pi)^{-1} \int_0^{+\infty} d\tau \exp(i\tau z) \int_l g(\xi) \exp(-i\tau\xi) d\xi. \quad (1a)$$

Доказательство. Ясно, что (1a) есть лишь другая форма записи (1), докажем поэтому только (1). По формуле Коши при любом

$$g(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{l+AB} \frac{g(\xi) \exp[-i\tau(\xi - z)]}{\xi - z} d\xi^{***}. \quad (2)$$

* Вопрос этот ставился также в работах (1-4).

** Формулу (1) можно вывести также из формулы Карлемана (1).

*** Для строгости рассуждений отрезок AB следует поднять чуть-чуть выше вещественной оси. Окончательный вид формул (1) и (1a) при этом не изменится.

Но интеграл по AB при $\tau > 0$ не превосходит по модулю $sM(2\pi \operatorname{Im} z)^{-1} \times \exp(-\tau \operatorname{Im} z)$, где M — максимум $|g(z)|$ на AB и s — длина AB . Так как $\operatorname{Im} z > 0$, то при $\tau \rightarrow +\infty$ интеграл этот стремится к нулю (и даже равномерно относительно всех z , лежащих внутри C и удовлетворяющих неравенству $\operatorname{Im} z \geq \varepsilon$, где ε — любое сколь угодно малое положительное число). Отсюда и вытекает (1).

С помощью (1) и (1a) легко найти условие аналитической продолжимости в C функции, заданной на l .

Теорема 2. Пусть $\varphi(\xi)$ — заданная на l и удовлетворяющая условию Липшица функция.

Тогда:

1) Если существует функция $g(z)$, аналитическая внутри C , непрерывная вплоть до L и равная $\varphi(\xi)$ на l , то

$$\lim_{\tau \rightarrow +\infty} J_\tau[\varphi] = 0, \quad \text{где} \quad J_\tau[\varphi] = \left| \int_l \varphi(\xi) \exp(-i\tau\xi) d\xi \right|. \quad (3)$$

2) Если для $\varphi(\xi)$ имеет место (3), то существует функция $g(z)$ аналитическая внутри C , непрерывная вплоть до l и равная $\varphi(\xi)$ на l .

Доказательство. 1) В силу теоремы Коши при любом τ

$$\int_l g(\xi) \exp(-i\tau\xi) d\xi = - \int_A^B g(x) \exp(-i\tau x) dx. \quad (4)$$

Но интеграл справа при $\tau \rightarrow +\infty$, по теореме Римана — Лебега, стремится к нулю, откуда и следует (3).

2) Рассмотрим выражение, которое будет стоять в правой части (1a), если заменить там $g(\xi)$ на $\varphi(\xi)$. Обозначим это выражение через (*). Первое слагаемое в (*) есть аналитическая вне l функция от z , разность предельных значений которой снизу и сверху от l равна $\varphi(\xi)$. Второе слагаемое в (*), благодаря (3) и наличию «режущей» при $\operatorname{Im} z > 0$ экспоненты $\exp(i\tau z)$, есть аналитическая во всей верхней полуплоскости функция от z . Следовательно, выражение (*) определяет собой некоторую аналитическую внутри C функцию $g_1(z)$ и некоторую аналитическую в верхней полуплоскости вне C функцию $g_2(z)$, причем $g_1(\xi) - g_2(\xi) = \varphi(\xi)$ (ξ на l). Но выражение (*), с другой стороны, равняется выражению, которое будет стоять в правой части (1), если заменить там $g(\xi)$ на $\varphi(\xi)$. Ясно тогда, что $g_2(z) = 0$ при $\operatorname{Im} z > \max(\operatorname{Im} \xi)$. В силу однозначности аналитического продолжения $g_2(z)$, следовательно, есть тождественный нуль, так что $g_2(\xi) = 0$. Но тогда $g_1(\xi) = \varphi(\xi)$ и, следовательно, $g_1(z)$ есть искомая функция $g(z)$.

Заметим, что при доказательстве части 2) можно было бы заменить (3) на более слабое условие. Можно было бы потребовать, чтобы $J_\tau[\varphi]$ возрастало при $\tau \rightarrow +\infty$ не быстрее, чем $\exp(\tau\delta)$, где δ — любое положительное число. Отсюда вытекает такое следствие. Если не существует функции $g(z)$, аналитической внутри C , непрерывной вплоть до l и равной $\varphi(\xi)$ на l , то $J_\tau[\varphi]$ возрастает при $\tau \rightarrow +\infty$ не медленнее, чем $\exp(\tau\delta)$, где δ — некоторое положительное число *. Следствие это очень важно для практического использования условия аналитической продолжимости (3). Оно позволяет надеяться, что невыполнимость (3), которая имеет место в случае, когда $\varphi(\xi)$ аналитически не продолжима в C , будет давать себя знать по поведению $J_\tau[\varphi]$ уже при конечных $\tau > 0$. Так, если окажется, что $J_\tau[\varphi] > sK$ при некотором τ , то, ввиду очевидного неравенства $J_\tau[g] \leq s \max |g(z)|$ мы можем заключить, что не существует аналитической функции $g(z)$ такой, что $\max |g(z)| < K$.

Условие (3) легко обобщить и на тот случай, когда заданная на l функция имеет вид $a_0(\xi - \xi_0)^{-1} + \varphi(\xi)$, где a_0 — некоторая постоянная, ξ_0

* Справедливо и обратное утверждение.

жит на l , а $\varphi(\xi)$ по-прежнему удовлетворяет условию Липшица. Будем означать эту функцию через $\Phi(\xi)$. Ясно, что задача аналитического продолжения функции $\Phi(\xi)$ равносильна задаче аналитического продолжения функции $\varphi(\xi)$. Нам остается только переписать условие (3) в таком виде, чтобы в него входила не функция $\varphi(\xi)$, а сама функция $\Phi(\xi)$:

$$\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \left| P \int_l \Phi(\xi) \exp(-i\tau\xi) d\xi - i\pi \operatorname{Res} \Phi(\xi_0) \exp(-i\tau\xi_0) \right| = 0. \quad (3a)$$

Здесь $\operatorname{Res} \Phi(\xi_0) = a_0$, а символ P перед интегралом указывает на то, что интеграл этот понимается в смысле главного значения Коши.

2. Применим теперь полученные нами результаты к дисперсионным соотношениям. Рассмотрим для простоты случай рассеяния вперед. Перейдем от переменной ω — энергии рассеиваемой частицы в лабораторной системе координат

переменной z с помощью функции $\omega = \frac{2mz}{1+z^2}$,

где m — масса покоя рассеиваемой частицы. Эта функция конформно преобразует полукруг $|z| \leq 1$, $0 \leq \arg z \leq \pi$ в верхнюю полуплоскость, при том так, что его основание переходит в отрезок $[-m, m]$, а его полуокружность — в два луча: $[-\infty, -m]$ и $[m, +\infty]$. Ясно, что задача аналитического продолжения в верхнюю полуплоскость амплитуды $F(\omega)$, заданной в «физической» области энергии $[-\infty, -m]$ и $[m, +\infty]$, равносильна задаче аналитического продолжения в полукруг $|z| \leq 1$, $0 \leq \arg z \leq \pi$ функции $\varphi(\xi) \equiv F\left(\frac{2m\xi}{1+\xi^2}\right)$, заданной на полуокружности $\xi = m \exp(i\varphi)$, $0 \leq \varphi \leq \pi$ этого полукруга. Но тогда на основании (1a) и (3)

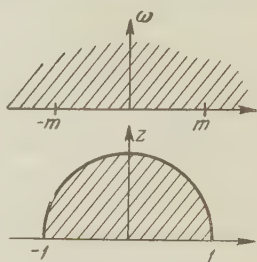


Рис. 2

$$F\left(\frac{2mz}{1+z^2}\right) = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \exp\{i\tau[z - \exp(i\varphi)]\} \frac{F(m \sec \varphi)}{1 - z \exp(-i\varphi)} d\varphi; \quad (5)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \left| \int_0^\pi F(m \sec \varphi) \exp[-i\tau \exp(i\varphi)] \exp(i\varphi) d\varphi \right| = 0^* \quad (6)$$

Равенство (5) выражает значения амплитуды рассеяния в верхней полуплоскости энергии через ее значения в «физической» области энергии. Равенство (6) есть условие аналитической продолжимости в верхнюю полуплоскость энергии амплитуды рассеяния, заданной в «физической» области энергии.

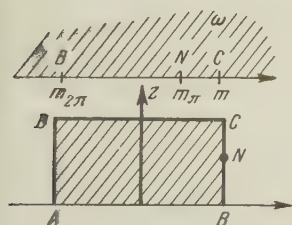


Рис. 3

3. Покажем еще на примере рассеяния вперед протонов на протонах, как можно с помощью (3a) выразить константу взаимодействия π -мезонов с нуклонами f^2 через значения усредненной поляризации амплитуды рассеяния вперед протонов на протонах $\alpha_{pp}(\omega)$ в «физической» области энергии или в некоторой части этой области $[m, \omega_0]$ **. Известно (5), что $\alpha_{pp}(\omega)$ имеет в точке $\omega = m_\pi \equiv m - \mu^2/2m$ (μ — масса покоя π -мезона)

* Если $F(\omega)$ имеет особенности на $[-m, m]$, то (3) следует применять к сегменту, отсекаемому прямой $\operatorname{Im} z = \epsilon$, где ϵ — сколь угодно малое положительное число.

** В настоящее время $\alpha_{pp}(\omega)$ известна из фазового анализа экспериментальных данных лишь в $[m, 1,32m]$ (упругое рассеяние).

простой полюс с вычетом $f^2/16\pi$ и что $\text{Im } \alpha_{pp}(\omega) = 0$, при $m - 2\mu^2/m \equiv m_{2\pi} < \omega < m_\pi$ и $m_\pi < \omega < m$. Обозначим через $z(\omega)$ функцию, которая конформно преобразует верхнюю полуплоскость в прямоугольник с осеванием на внешней оси* и при том так, что точки B и C с координатами $m_{2\pi}$ и m переходят в правую нижнюю и правую верхнюю вершины этого прямоугольника, а участок, в котором задана $\alpha_{pp}(\omega)$ («физическая» область или некоторая ее часть $[m, \omega_0]$) переходит в верхнюю и левую его стороны. Обозначим через $\omega(z)$ функцию, обратную $z(\omega)$. Ясно, что $\alpha_{pp}(\omega(z))$ аналитична внутри прямоугольника $ABCD$ (A и D — две другие его вершины) и имеет на стороне его BC в точке N с координатой $z = \xi_\pi \equiv z(m_\pi)$ простой полюс с вычетом $i|z'(m_\pi)| \frac{f^2}{16\pi}$. Тогда в основании (3а)

$$\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \left| P \int_{BC+CD+DA} \alpha_{pp}(\omega(\xi)) \exp(-i\tau\xi) d\xi + \frac{f^2}{16} |z'(m_\pi)| \exp(-i\tau\xi_\pi) \right| = 0.$$

Но так как $\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \exp(-i\tau\xi_\pi) = +\infty$, $\text{Im } f^2 = 0$ и

$$\text{Re } P \int_{BC} \alpha_{pp}(\omega(\xi)) \exp[-i\tau(\xi - \xi_\pi)] d\xi = 0,$$

то

$$f^2 = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} f_\tau^2.$$

где

$$f_\tau^2 \equiv c \text{Re} \int_{CD+DA} \alpha_{pp}(\omega(\xi)) \exp[-i\tau(\xi - \xi_\pi)] d\xi; \quad c = -16|z'(m_\pi)|^{-1}. \quad (7)$$

Скажем несколько слов относительно практической применимости (7). Положим $\tilde{f}_\tau^2 \equiv c \text{Re} \int_{AB} \alpha_{pp}(\omega(\xi)) \exp[-i\tau(\xi - \xi_\pi)] d\xi$. Ясно, что $f^2 = f_\tau^2 + \tilde{f}_\tau^2$ при любом τ . Если $\tau \rightarrow +\infty$, то $\tilde{f}_\tau^2 \rightarrow 0$ (стремится как $\exp(-\tau \text{Im } \xi_\pi)$, и мы приходим к (7). Однако на практике, когда $\alpha_{pp}(\omega)$ задается с некоторой погрешностью, нельзя устремлять τ к $+\infty$. С ростом τ растет и погрешность Δf_τ^2 ** в определении f_τ^2 при фиксированной погрешности в задании $\alpha_{pp}(\omega)$. Поэтому предложенный здесь метод определения f^2 применим лишь тогда, когда погрешность в задании $\alpha_{pp}(\omega)$ настолько мала, что существует такая область изменения τ , в которой уже $\tilde{f}_\tau^2 \ll f_\tau^2$, но еще $\Delta f_\tau^2 \ll f_\tau^2$, так что $f^2 \approx f_\tau^2$.

Поступило
29 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Carleman, Les fonctions quasi analytiques, 1926, p. 3—6. ² Г. М. Голузин, В. И. Крылов, Матем. сборн., 40, № 2 (1933). ³ G. Zinn, Ann. Math., Pura Appl., 34, 365 (1953). ⁴ M. Picone, Studies in Mathematics and Mechanics Presented to R. Mises, 1954, p. 118—123. ⁵ M. Goldberger, V. Nambu, R. Oehme, Ann. of Phys., 2, 226 (1957). ⁶ В. И. Смирнов, Курс высшей математики, 3, ч. II, 1949, стр. 142—152.

* Преобразование, совершаемое функцией $z(\omega)$, называется преобразованием Кристоффеля. Функция $z(\omega)$ выражается через эллиптический интеграл первого рода (⁶).
** За счет возрастания модуля $\exp[-i\tau(\xi - \xi_\pi)]$.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. И. АБКЕВИЧ

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДЛЕННЫХ ЛОВУШЕК НА ПОВЕРХНОСТИ
ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ ПО ВРЕМЕНАМ РЕЛАКСАЦИИ**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 26 III 1959)

Ловушки или уровни захвата на поверхности германия и кремния обычно делят на «быстрые» — с временами релаксации порядка микросекунд и «медленные», время релаксации из которых от миллисекунд и выше. В работе ⁽¹⁾ изложен примененный и здесь метод исследования медленных поверхностных ловушек по длинновременным изменениям контактного потенциала после освещения. При освещении происходит переход электронов с объема в медленные поверхностные ловушки, а после выключения света — обратный переход. Длинновременные изменения контактного потенциала пропорциональны избыточному заряду в медленных поверхностных ловушках.

Образцы вырезались из монокристаллов германия и кремния в виде пластинок размером $(12 \div 20) \times 5 \times (0,4 \div 1,0)$ мм, травились в смеси концентрированных кислот (1 часть фтористоводородной и 2 части азотной) и после тщательной промывки в дистиллированной и трижды перегнанной дистиллированной воде устанавливались для измерений. До начала измерений для установления достаточно стабильного равновесного значения контактного потенциала образец выдерживался несколько часов в выбранной атмосфере.

Характерные временные зависимости контактного потенциала приведены на рис. 1. Зависимости типа рис. 1 А обычно получались для свежетравленных образцов в атмосфере сухого воздуха (независимо от давления), типа рис. 1 Б для образцов, помещенных в высокий вакуум, прогретых в вакууме до 120° , а также в атмосфере сухого воздуха после длительной выдержки на комнатном воздухе. При выдержке образца на воздухе или при улучшении вакуума переход от зависимостей типа рис. 1 А к зависимостям типа рис. 1 Б проходил постепенно, и можно было получить любой промежуточный случай. Обратный переход никогда не реализовывался, для повторного получения временных зависимостей типа рис. 1 А необходимо было снова протравить образец. В обоих случаях (рис. 1 А и 1 Б) вид временных зависимостей контактного потенциала зависел от времени освещения и не зависел от интенсивности и длины волны света (ср., например, рис. 1 А и 2' на рис. 1 А).

В работе ⁽¹⁾ показано, что из предлагавшихся моделей поверхности приемлемой для объяснения наблюдающихся временных зависимостей контактного потенциала после освещения является только модель Кингстона и Мак-Ортера ⁽²⁾, где предполагается существование поверхностных ловушек непрерывным спектром по временам релаксации. Для такой модели поверхности ниже рассчитывается вид временной зависимости контактного потенциала.

Квантовый выход рассматриваемого нами процесса — изменения контактного потенциала после освещения быстро возрастает с ростом энергии фотонов ⁽¹⁾. Так как квантовый выход внутреннего фотоэффекта в области длин волн, где наблюдались длинновременные изменения контактного потенциала после освещения, почти не меняется ⁽³⁾, очевидно, что электроны,

находящиеся у дна зоны проводимости, не принимают участия в заполнении медленных поверхностных ловушек. Медленные поверхностные ловушки заполняются быстрыми первичными фотоэлектронами. С ростом энергии электронов возрастает вероятность перехода через энергетический барьер между объемом и медленными поверхностными ловушками. Выше указывалось, что вид временных зависимостей контактного потенциала после освещения светом различных длин волн (при изменении энергии первичных фотоэлектронов) один и тот же. Но в нашей модели поверхности вид временных зависимостей контактного потенциала определяется относительно заполнением ловушек с разными временами релаксации и, следовательно, высота энергетического барьера между объемом и медленными поверхностными ловушками со стороны объема одинакова для ловушек с разными временами релаксации.

Введем обозначения: n_0 — концентрация свободных ловушек с временем релаксации τ ; n — концентрация ловушек с временем релаксации τ , заполненных при освещении.

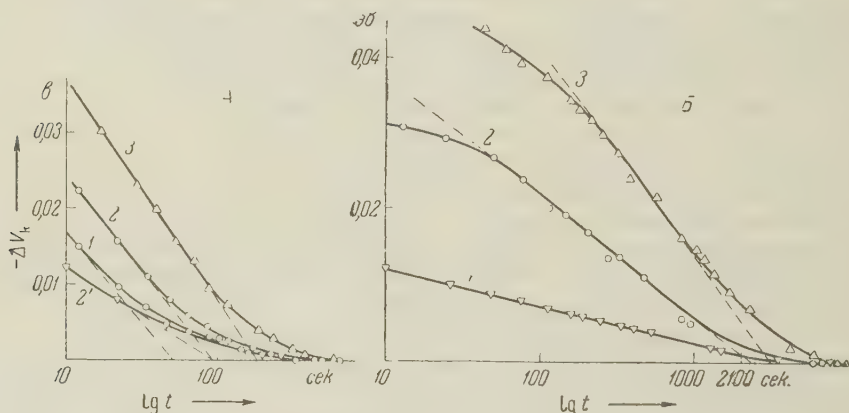


Рис. 1. Временные зависимости контактного потенциала после освещения для свежетравленного образца.

А — n -Ge с удельным сопротивлением $10 \text{ ом} \cdot \text{см}$ в атмосфере сухого воздуха при давлении 30 мм рт. ст. : 1 — $t_{\text{осв}} = 5 \text{ сек.}$, $t_{\text{пер}} / t_{\text{осв}} = 10,3$, $\lambda = 366 \text{ мμ}$; 2 — $t_{\text{осв}} = 25 \text{ сек.}$, $t_{\text{пер}} / t_{\text{осв}} = 3,57$, $\lambda = 366 \text{ мμ}$; 2' — $t_{\text{осв}} = 25 \text{ сек.}$, $t_{\text{пер}} / t_{\text{осв}} = 3,57$, $\lambda = 405 \text{ мμ}$; 3 — $t_{\text{осв}} = 125 \text{ сек.}$, $t_{\text{пер}} / t_{\text{осв}} = 1,47$, $\lambda = 366 \text{ мμ}$.

Б — n -Ge, $3 \text{ ом} \cdot \text{см}$, $4 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$: 1 — $t_{\text{осв}} = 5 \text{ сек.}$, $t_{\text{пер}} / t_{\text{осв}} = 500$; 2 — $t_{\text{осв}} = 25 \text{ сек.}$, $t_{\text{пер}} / t_{\text{осв}} = 90$; 3 — $t_{\text{осв}} = 125 \text{ сек.}$, $t_{\text{пер}} / t_{\text{осв}} = 24$.

Заполнение ловушек с временем релаксации τ при освещении будет определяться уравнением

$$dn/dt = An_0 - n/\tau. \quad (1)$$

В соответствии с изложенным, A не зависит от τ . При написании выражения (1) положено $n \ll n_0$: относительное заполнение ловушек с разными временами релаксации не должно зависеть от интенсивности света (пропорциональной A).

После прекращения освещения.

$$-dn/dt = n/\tau. \quad (2)$$

Решение (1) и (2) дает

$$n = An_0\tau \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t_{\text{осв}}}{\tau} \right] \right\} \exp \left[-\frac{t}{\tau} \right], \quad (3)$$

где $t_{\text{осв}}$ — время освещения, t — время с момента прекращения освещения.

Изменение контактного потенциала пропорционально изменению заряда в медленных поверхностных ловушках, а последнее определяется интегрированием (3) по времени релаксации:

$$N = \int_0^{\tau_M} A n_0 \tau \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t_{\text{осв}}}{\tau} \right] \right\} \exp \left[-\frac{t}{\tau} \right] d\tau. \quad (4)$$

здесь N — число избыточных электронов в медленных поверхностных ловушках; τ_M — максимальное время релаксации.

При $n_0 = \text{const}$ (4) дает

$$\begin{aligned} N &= A n_0 \frac{\tau_M^2}{2} \left\{ -\left(\frac{t}{\tau_M} \right)^2 \text{Ei} \left(-\frac{t}{\tau_M} \right) - \left(\frac{t+t_{\text{осв}}}{\tau_M} \right)^2 \text{Ei} \left(-\frac{t+t_{\text{осв}}}{\tau_M} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \left(1 - \frac{t}{\tau_M} \right) \exp \left[-\frac{t}{\tau_M} \right] - \left(1 - \frac{t+t_{\text{осв}}}{\tau_M} \right) \exp \left[-\frac{t+t_{\text{осв}}}{\tau_M} \right] \right\} \equiv \\ &\equiv A n_0 \frac{\tau_M^2}{2} F_{n_0} = \text{const}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $-\text{Ei}(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt$ — интегральная показательная функция.

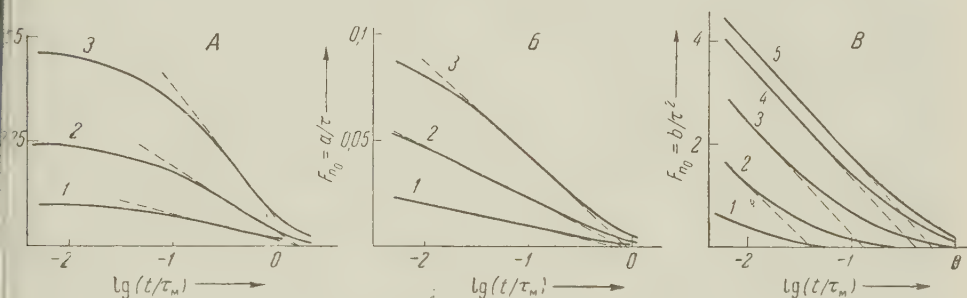


Рис. 2. Временные зависимости избыточного заряда в медленных поверхностных ловушках.

А — равномерное распределение ловушек по времени релаксации: 1 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 0,001$, $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}} = 1580$, масштаб 5:1; 2 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 0,005$, $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}} = 316$, масштаб 2,5:1; 3 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 0,025$, $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}} = 66$, масштаб 1:1.

Б — распределение вида a/τ : 1 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 0,001$, $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}} = 710$, масштаб 5:1; 2 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 0,005$, $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}} = 160$, масштаб 2,5:1; 3 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 0,025$, $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}} = 33,5$, масштаб 1:1.

В — распределение вида b/τ^2 : 1 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 0,005$; 2 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 0,025$, $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}} = 1,7$; 3 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 0,125$, $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}} = 1,1$; 4 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 0,625$, $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}} = 0,66$; 5 — $t_{\text{осв}}/\tau_M = 3,125$, $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}} = 0,19$

При $n_0 = a/\tau$ ($a = \text{const}$)

$$\begin{aligned} N &= A a \tau_M \left\{ -\frac{t+t_{\text{осв}}}{\tau_M} \text{Ei} \left(-\frac{t+t_{\text{осв}}}{\tau_M} \right) + \frac{t}{\tau_M} \text{Ei} \left(-\frac{t}{\tau_M} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \exp \left[-\frac{t}{\tau_M} \right] - \exp \left[-\frac{t+t_{\text{осв}}}{\tau_M} \right] \right\} \equiv A a \tau_M F_{n_0} = \frac{a}{\tau}. \end{aligned} \quad (6)$$

При $n_0 = b/\tau^2$ ($b = \text{const}$)

$$N = A b \left[-\text{Ei} \left(-\frac{t}{\tau_M} \right) + \text{Ei} \left(-\frac{t+t_{\text{осв}}}{\tau_M} \right) \right] \equiv A b F_{n_0} \frac{b}{\tau^2}. \quad (7)$$

Значения выражений (5), (6), (7) подсчитаны по таблицам ^(4,5) и приведены на рис. 2.

Зависимость изменения контактного потенциала от интенсивности света имеет довольно сложный вид и в настоящей работе не рассматривается. Ниже сравниваются расчетный вид и экспериментальный вид

временной зависимости контактного потенциала, которые, как указывалось выше, не зависят от интенсивности света.

Каждая последующая кривая на графиках рис. 1 и 2 дана для времени освещения, увеличенного в 5 раз. Параметрами экспериментальных зависимостей рис. 1 являются время освещения $t_{\text{осв}}$ и точка пересечения продолжения линейной части с осью абсцисс — время пересечения $t_{\text{пер}}$. Параметрами расчетных зависимостей рис. 2 являются отношение времени $t_{\text{осв}}$ и $t_{\text{пер}}$ к максимальному времени релаксации из ловушек $t_{\text{осв}}/\tau_m$ и $t_{\text{пер}}/\tau_m$. Общим параметром для экспериментальных и расчетных зависимостей является отношение времени пересечения к времени освещения $t_{\text{пер}}/t_{\text{осв}}$. Нетрудно видеть, что временные зависимости контактного потенциала для свежетравленного образца в атмосфере сухого воздуха (рис. 1А) соответствуют распределению медленных поверхностных ловушек по временам релаксации вида τ_s^{-m} , где $1 < m < 2$. После длительной выдержки образцов на воздухе, помещении их в вакуум и прогреве в вакууме (рис. 1Б) $m \approx 1$.

Природа непрерывного спектра медленных поверхностных ловушек по временам релаксации заключается, по-видимому, в следующем. Захват электронов в медленные поверхностные ловушки при установлении равновесия (до освещения) приводит к созданию электрического поля, снижающего барьер между ловушками и объемом образца и уменьшающего, следовательно, время релаксации из ловушек. Размещение ловушек в местах с разной плотностью заряда может привести к непрерывному спектру их по времени релаксации для времен релаксации ниже некоторого максимального значения. Это предположение может быть проверено. При неравномерной плотности зарядов потенциал поверхности будет большим в местах с большей концентрацией отрицательно заряженных ловушек и наоборот. Создается электрическое поле, хорошо известное в электронике, — так называемое «поле пятен»⁽⁶⁾. Если поверхность бомбардировать медленными электронами, действие этого поля приведет к попаданию электронов только в те области поверхности, где расположены ловушки с максимальным временем релаксации.

Такой опыт был проведен. Поверхность бомбардировалась тепловыми электронами, которые получались при включении накала ионизационного манометра, отделенного от объема с образцом длинной изогнутой трубкой. После бомбардировки наблюдалось обычное изменение контактного потенциала в сторону увеличения работы выхода электрона. Временная зависимость контактного потенциала после прекращения электронной бомбардировки, однако, была экспоненциальной. В случае, приведенном на рис. 1Б, постоянная времени экспоненты составляла 2100 сек. Сравнение рис. 1Б и рис. 2Б и 2А показывает, что это значение хорошо совпадает с максимальным временем релаксации τ_m . Обнаруженная экспоненциальная временная зависимость контактного потенциала после бомбардировки медленными электронами необъяснима при предположении о моноэнергетическом уровне ловушек и расположении их на разной глубине в оксидном слое.

Непрерывный спектр медленных поверхностных ловушек вида τ^{-1} объясняет так называемые $1/f$ -шумы^(7, 8).

Ленинградский государственный
педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
3 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Косман, И. И. Абкевич, Журн. физ. тверд. тела, 1, № 3, 23 (1959).
² R. H. Kingston, A. L. Mc. Whorter, Phys. Rev., 103, 534 (1956).
³ В. К. Субашнев, М. С. Соминский, Полупроводники в науке и технике, 2, 1958, стр. 115. ⁴ Таблицы интегральной показательной функции, М., 1954. ⁵ Таблицы e^x и e^{-x} , М., 1955. ⁶ Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, 1950.
⁷ Д. Н. Мирлин, Сборн. Полупроводники в науке и технике, 2, 1958, стр. 516.
⁸ J. J. Vroghy, J. Appl. Phys., 29, 1377 (1958).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. Д. ДУДКИН

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФАЗ
В СИСТЕМАХ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 16 III 1959)

Полупроводниковые соединения, содержащие в качестве одного из компонентов переходные металлы ($M_{\text{пер}}$) могут представить практический интерес, поскольку во многих системах $M_{\text{пер}} - В$ ($В$ — элементы IV—VII групп периодической системы) промежуточные фазы отличаются высокой температурой плавления и жаростойкостью, однако эта группа полупроводников наименее изучена. До сих пор неясен вопрос о критериях, определяющих переходы типов проводимости металлический \rightleftharpoons полупроводниковый с изменением качественного и количественного химического состава и температуры.

Основные особенности соединений типа $M_{\text{пер}} - В$ определяются наличием у атомов переходных металлов неполностью заполненных электронных валентных d -оболочек. Можно предполагать, что различие характера электропроводимости у родственных в кристаллохимическом отношении $M_{\text{пер}} - В$ определяется в основном изменением энергетического спектра валентных d -электронов.

Еще в 1937 г. де-Бур и Фервей ⁽¹⁾ при объяснении полупроводимости оксидов некоторых переходных металлов (MnO , CoO , NiO , Fe_2O_3) вынуждены были предположить дискретность энергетического состояния электронов на внутренних d -оболочках переходных металлов. В ряде последних работ ⁽²⁻⁴⁾ делаются попытки связать характер проводимости с наличием или отсутствием перекрытия d -оболочек. Так, Пирсон ⁽⁴⁾ пришел к выводу, что в соединениях с никельарсенидной структурой взаимодействие d -электронов переходных металлов имеет место при отношении осей $c/a < 1,63$. В противном случае ($c/a > 1,63$) d -электроны занимают дискретные энергетические уровни, следовательно, не могут участвовать в проводимости, и такие соединения, по мнению автора, должны проявлять полупроводниковые свойства.

Однако приводимый критерий перехода типов проводимости имеет ограниченное применение и не вскрывает внутренних причин, определяющих тот или иной энергетический спектр d -электронов. Более того, появившиеся недавно работы ставят под сомнение правильность этого частного правила: найдена полупроводимость у монотеллурида железа ⁽⁵⁾ ($c/a = 1,49$); у соединения $CrSb$ обнаружен около 400° переход к полупроводниковому типу проводимости ⁽⁶⁾, хотя максимальное отношение осей для него при 600° составляет лишь 1,43 ⁽⁷⁾.

Нами было сделано предположение, что перекрытие валентных d -оболочек у атомов переходных металлов с образованием неполностью заполненных электронами зон наступает при каком-то определенном критическом расстоянии между их валентными оболочками, выраженном в относительных единицах. Такой величиной может быть относительная разность наикратчайших расстояний между атомами переходных металлов ($M - M$) и их

Таблица 1*

	TiS	TiSe	TiTe	VS	VSe	VTe	CrS	CrSe	CrTe	MnTe	FeS	FeSe	FeTe	CoS	CoSe	CoTe	NiS	NiSe	NiTe	NbS	VP
$M-M, \text{ \AA}$	3,22	2,99	3,25	2,90	2,99	3,06	2,88	3,01	3,10	3,35	2,84	2,98	2,83	2,58	2,64	2,58	2,65	2,66	2,67	3,23	3,11
$d_M, \text{ \AA}$	2,80	2,80	2,80	2,58	2,58	2,58	2,44	2,44	2,44	2,50	2,42	2,42	2,42	2,40	2,40	2,40	2,38	2,38	2,38	2,78	2,58
$(M-M) - d_M, \text{ \AA}$	0,42	0,19	0,45	0,32	0,41	0,48	0,44	0,57	0,66	0,85	0,42	0,56	0,41	0,18	0,24	0,18	0,27	0,28	0,29	0,45	0,53
$\Delta, \%$	13,0	6,3	13,8	11,0	13,7	15,6	15,3	18,9	21,2	25,3	14,8	18,8	14,5	7,0	9,1	7,0	10,2	10,5	10,9	13,9	17,0
Характер эл.-провод. по лит.							п. п.	п. п.	п. п.	п. п.	п. п.	п. п.	п. п.		м	м	м	м	м		
Предказ. характер эл.-провод.	м	м	м	м	м	?	1,66	1,63	1,56	1,62	1,64	1,64	1,49	1,53	1,59	1,38	1,55	1,46	1,35	м	п. п.
c/a	1,96	1,75	1,67	1,73	1,67	1,61	1,66	1,63	1,56	1,62	1,64	1,64	1,49	1,53	1,59	1,38	1,55	1,46	1,35	1,95	1,96

* Характер электропроводности: м — металлический, п. п. — полупроводниковый.

диаметрами d_M для координационного числа, соответствующего данному соединению:

$$\Delta\% = \frac{(M-M) - d_M}{M-M} 100.$$

Сопоставление значений Δ , вычисленных без учета поляризующего влияния электроотрицательных атомов, с имеющимися в литературе данными о характере электропроводности соответствующих соединений позволило установить критическую величину Δ для перекрытия $< 14,5\%$. При $\Delta \geq 14,5\%$ валентные d -электроны занимают дискретные энергетические состояния, и при выполнении условий образования насыщенных ковалентных связей $M_{\text{пер}} - V$ такие соединения должны быть полупроводниками.

В табл. 1 представлены значения Δ для ряда соединений с никельарсенидной структурой (параметры решеток и диаметры атомов взяты по Бокию ⁽⁹⁾). Из предположения о выполнении условий образования полупроводниковых связей между металлическими и электроотрицательными атомами сделан вывод о полупроводниковом характере соединений с $\Delta \geq 14,5\%$. Исключение составляют соединения VTe и CrTe, для которых, в отличие от аналогичных полупроводниковых соединений CrSe и MnTe ⁽⁴⁾ величины измеренных магнитных моментов ⁽¹⁰⁾ приводят к иной электронно-валентной конфигурации металлических атомов. Замечим, что металлическая природа CrTe ⁽¹¹⁾ не является строго доказанной, поскольку измерения сопротивления проводились лишь до 100° , а абсолютные значения электропроводности (около $1000 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) скорее свидетельствуют о обратном.

Не приведенные в табл. 1 соединения с элементами V группы, обладающие никельарсенидной структурой, имеют Δ значительно меньше критического, что находится в согласии с установленным для многих из них металлическим характером проводимости. Напротив, для

х полупроводниковых соединений со структурами типа NaCl величины соответственно значительно больше критической (табл. 2).
 Исходя из представлений о различном энергетическом спектре внутренних *d*-электронов в зависимости от величины коэффициента Δ , можно пред-

Таблица 2

	$M-M, \text{\AA}$	$d_M, \text{\AA}$	$\Delta, \%$	Характер эл.-провод. по лит. дан.
MnO	3,14	2,50	20	п. п.
MnS	3,69	2,50	32	п. п.
MnSe	3,65	2,50	35	п. п.
FeO	3,07	2,42	21	п. п.
CoO	3,00	2,40	20	п. п.
NiO	2,96	2,38	19,6	п. п.

лагать возможность непрерывного перехода типов проводимости с изменением химического состава и температуры без заметного нарушения кристаллохимической природы фаз.

Таблица 3

	$M-M, \text{\AA}$	$d_M, \text{\AA}$	$(M-M)-d_M, \text{\AA}$	$\Delta, \%$	Эл.-провод. по лит. дан.
TiSi ₂	3,19	2,90	0,29	9,1	м
VSi ₂	3,10	2,66	0,44	14,2	м
CrSi ₂	3,06	2,52	0,54	17,6	п. п.
ZrSi ₂	3,60	3,16	0,44	12,2	м
NbSi ₂	3,24	2,88	0,36	11,1	м
MoSi ₂	3,20	2,76	0,44	13,7	м
TaSi ₂	3,24	2,90	0,34	10,5	м
WSi ₂	3,21	2,78	0,43	13,4	м

Например, среди дисилицидов тугоплавких переходных металлов IV—VI групп, структурное родство которых было показано Вальльбаумом⁽¹²⁾, только соединение CrSi₂ является полупроводниковым^(13, 14). Это хорошо подтверждается рассчитанными значениями Δ (табл. 3). Можно ожидать в твердых растворах на основе CrSi₂ с другими соединениями этой группы непрерывного перехода типов проводимости вследствие изменения коэффициента Δ .

Таблица 4

CrSb

$t, ^\circ\text{C}$	$c, \text{\AA}$	$\Delta, \%$	Характер эл.-провод.	c/a
20	5,46	10,6	м	1,33
100	5,51	11,5	м	
200	5,55	12,2	м	
300	5,62	13,2	м	
400	5,74	14,9	п. п.	
600	5,81	16,1	п. п.	1,43

Для моноантимонидов хрома и марганца установлен переход типов проводимости от металлического к полупроводниковому при температурах магнитных превращений, не сопровождающийся изменением их структуры⁽⁶⁾. Сопоставление этого факта с данными по изменению параметров решетки CrSb⁽⁷⁾, на основании которых найдено изменение Δ с температурой (табл. 4), позволяет связать переход типов проводимости с изменением энергетического спектра *d*-электронов атомов хрома.

В то же время у соединений NiSe, NiTe, NiAs, NiSb, NiBi и TiSe, изменение расстояния $M-M$ которых до 800°⁽¹⁵⁾ не приводит к достижению критического значения Δ , должен сохраниться металлический характер проводимости во всем интервале температур.

Расчет Δ для соединений $M_{\text{пер}}-B_2$ показал, что в случае структур типа $CuAl_2(TiSb_2, VSb_2, MnSn_2, FeGe_2, FeSn_2, CoSn_2)$ перекрытие d -оболочек имеет место ($\Delta < 10\%$) и, следовательно, у этих соединений следует ожидать металлической проводимости. Соединения со структурой FeS (пирита и марказита) имеют величину Δ больше критической (исключени составляет FeP_2 , для которого $\Delta = 11,4\%$). Изменение характера электр проводимости, имеющее место в этой группе веществ, определяется участием двух d -орбит атомов переходных металлов в образовании химических d^2sp^3 -гибридных связей.

На основании анализа структур типа FeS_2 и подсчета концентрации валентных электронов на молекулу легко найти, что в соединениях с элементами V группы валентность металлических атомов равна 4, а в халькогенидах равна 2. У двухвалентных кобальта и никеля (соединения $CoS_2, CoSe_2, CoTe_2, NiS_2, NiSe_2$) при образовании $3d^24s4p^3$ -гибридов не участвующие в образовании связей соответственно 7 и 8 валентных электронов не могут разместиться на оставшихся трех $3d$ -уровнях и «лишние» электроны переходят на нестабильную $4d$ -оболочку, сообщая соединениям металлический тип проводимости.

Для соединений с элементами V группы ($FeAs_2, CrSb_2, FeSb_2, CoSb_2, NiAs_2$), а также для халькогенидов марганца и железа ($MnS_2, MnSe_2, MnTe_2, FeS_2, FeSe_2, FeTe_2$) условия образования нормальных $3d^24sp^3$ -связей выполняются. Следовательно, эти соединения должны быть полупроводниками. Имеющийся экспериментальный материал подтверждает наши выводы: найдено, что соединения $CrSb_2$ (¹⁶), $CoSb_2$ (¹⁷) и FeS_2 (¹⁸) являются полупроводниками; аналогичное соединение $CoTe_2$, по нашим данным, обладает металлическими свойствами (электропроводность равна $11,5 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре).

Приведенные критерии перехода типов электропроводности могут быть полезными в выборе объектов исследования для изыскания новых полупроводниковых материалов в системах $M_{\text{пер}}-B$, а также в решении вопросов легирования этих веществ.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
[5 III 1959]

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. de Boer, E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc., **49**, Extrapak. 59 (1937).
- ² N. F. Mott, Canad. J. Phys., **34**, 1356 (1956). ³ N. F. Mott, Report Meet. Semicond. Phys. Soc., London, 5 (1956). ⁴ W. B. Pearson, Canad. J. Phys., **35**, 886 (1957).
- ⁵ D. M. Finlayson, D. Greig, J. P. Llewellyn, T. Smith, Proc. Phys. Soc., B **69**, 860 (1956). ⁶ T. Suzuoka, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 1344 (1957).
- ⁷ B. T. M. Willis, Acta Crystallogr., **6**, 424 (1953). ⁸ E. Mooser, W. B. Pearson, J. Electr., **1**, 629 (1956). ⁹ Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, 1954. ¹⁰ Ф. М. Гальперин, Т. М. Перекалин, ДАН, **69**, 19 (1949).
- ¹¹ И. Г. Факидов, Н. П. Гражданкина, А. К. Кикоин, ДАН, **69**, 491 (1949). ¹² H. I. Wallbaum, Zs. Metallkunde, **33**, 378 (1941). ¹³ Л. Н. Гусева, Б. И. Овечкин, ДАН, **117**, 681 (1957). ¹⁴ D. A. Robius, Phil. Mag., **3**, 313 (1958). ¹⁵ A. Schneider, K. H. Imhagen, Naturwiss., **44**, 324 (1957).
- ¹⁶ Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, ДАН, **108**, 627 (1956). ¹⁷ Л. Д. Дудкин, Н. Х. Абрикосов, Журн. неорг. хим., **1**, 2096 (1956). ¹⁸ T. Kamigaiichi, J. Sci. Hiroshima Univ., **A19**, 499 (1956).

А. И. ЛУКОМСКАЯ

ПРИБЛИЖЕННЫЙ АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ РЕЗИНОВЫХ ОБРАЗЦОВ, ИСПЫТЫВАЕМЫХ НА РАЗДИР РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 28 III 1959)

Под раздиром обычно понимают прорастание трещин, приводящее к разрушению образца или изделия, находящегося в напряженном состоянии. При испытаниях на раздир концентрация напряжений достигается либо специальной формой образцов, либо нанесением на них порезов.

1. Теоретическое исследование распределения напряжений в высокоэластичном изотропном материале проведено для случая деформации тонких листов с отверстием известного радиуса ⁽¹⁾. Эти результаты трудно применить

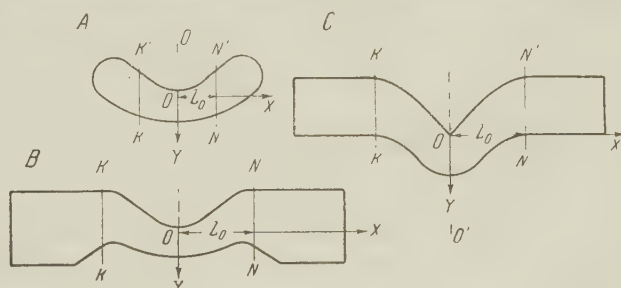


Рис. 1. Образцы типа А и В с порезами длиной 2 мм и типа С (без пореза) в недеформированном состоянии

к анализу напряжений в области вершины бритвенного пореза или аналогичного участка стандартных образцов (рис. 1), испытываемых на раздир ⁽²⁾.

2. Особый интерес представляет определение напряжений и деформаций на участке их концентрации в момент начала раздира. Естественно предположить, что раздир начинается, когда напряжения и деформации в вершине пореза достигают разрывных значений. С целью проверки существования указанной связи между явлениями разрыва и раздира был применен следующий приближенный способ анализа.

3. На поверхность образцов в недеформированном состоянии наносится миллиметровая прямоугольная сетка. Начало прямоугольной декартовой системы координат O помещается в вершине пореза образцов типа А и В либо в вершине «угла» образцов типа С в средней по их толщине плоскости (рис. 1). Ось OY (положительное направление вниз) совпадает с осью симметрии образца $O'O$. Растяжение производится в направлении оси OX . Образец зажат по линиям KK' и NN' на расстоянии L_0 от оси OY каждая. Деформация происходит до момента начала раздира, отмечаемого появлением неокрашенной полоски в предварительно закрашенной вершине пореза «угла». После длительной выдержки образца при этой деформации любая точка прямоугольной сетки с начальными координатами x_0, y_0, z_0 переходит в соответствующую точку x, y, z (для удобства вычислений начало

координат O оставляется в вершине или «угле»). Опыт показывает, что в тонких образцах смещения точек на их поверхности практически не зависят от толщины образца, т. е. картина деформации с поверхности может быть перенесена в среднюю по толщине плоскость, где смещения равны:

$$\begin{aligned}x - x_0 &= u = \Theta_1(x_0, y_0), \\x - y_0 &= v = \Theta_2(x_0, y_0), \\z - z_0 &= w = \Theta_3(x_0, y_0, z_0) = 0.\end{aligned}\quad (1)$$

4. На рис. 2 показаны смещения точек прямоугольной миллиметровой сетки, описываемые уравнениями (1). Значения функций (1) подбираются эмпирически^(3,4) на основании наблюдаемой картины деформации. Дополнительные условия, вытекающие из эксперимента: 1) линии $K'K$ и MM' или точки $\pm x_0 = \pm L_0$ переходят в $\pm x = \pm L$ для всех значений y ; 2) $(\partial u / \partial y_0)_{x_0 = \pm L_0} = 0$; 3) картина деформации симметрична относительно координатных плоскостей YOZ , XOY , или, если рассматривать ее в средней плоскости ($z_0 = z = 0$), — относительно оси OY ; точки $x_0 = 0$ сохраняют значения $x = 0$.

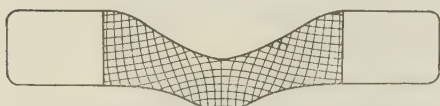


Рис. 2. Образец типа С из ненаполненной резины на основе натрия-бутадиенового каучука в момент начала раздира

5. Для нахождения компонентов тензора деформации ϵ_{ik} применяются уравнения нелинейной теории упругости^(5,6). Связь между компонентами тензоров напряжения σ_{ik} и деформации ϵ_{ik} описывается через упругий потенциал F , более или менее удовлетворительные формы которого для резины предложены Муни⁽⁷⁾ и Приссом⁽⁸⁾. F является функцией главных степеней деформации λ_i и постоянных C_1 и C_2 , метод нахождения которых разработан Ривлиным и Саундерсом⁽⁹⁾. Принятие указанной связи основано на допущениях об установлении равновесия между напряжением и деформацией и об изотропности материала в недеформированном состоянии.

6. При определении численных значений λ_i и их направлений в произвольной точке x_0, y_0, z_0 используется теория конечных деформаций, развитая Кутилиным⁽⁵⁾.

Аффинор рассматриваемой деформации Φ равен:

$$\begin{aligned}\Phi &= \left(1 + \frac{\partial u}{\partial x_0}\right) \mathbf{i}\mathbf{i} + \left(1 + \frac{\partial v}{\partial y_0}\right) \mathbf{j}\mathbf{j} + \left(1 + \frac{\partial w}{\partial z_0}\right) \mathbf{k}\mathbf{k} + \\&+ \frac{\partial v}{\partial x_0} \mathbf{i}\mathbf{j} + \frac{\partial u}{\partial y_0} \mathbf{j}\mathbf{i} + \frac{\partial w}{\partial x_0} \mathbf{i}\mathbf{k} + \frac{\partial w}{\partial y_0} \mathbf{j}\mathbf{k},\end{aligned}\quad (2)$$

где $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — единичные орты осей OX, OY и OZ .

Вследствие этого симметричный аффинор Φ_c имеет вид:

$$\begin{aligned}\Phi_c &= \left(1 + \frac{\partial u}{\partial x_0}\right) \mathbf{i}\mathbf{i} + \left(1 + \frac{\partial v}{\partial y_0}\right) \mathbf{j}\mathbf{j} + \left(1 + \frac{\partial w}{\partial z_0}\right) \mathbf{k}\mathbf{k} + \\&+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y_0} + \frac{\partial v}{\partial x_0}\right) (\mathbf{i}\mathbf{j} + \mathbf{j}\mathbf{i}) + \frac{\partial w}{\partial x_0} (\mathbf{i}\mathbf{k} + \mathbf{k}\mathbf{i}) + \frac{\partial w}{\partial y_0} (\mathbf{j}\mathbf{k} + \mathbf{k}\mathbf{j}).\end{aligned}\quad (3)$$

Численные значения λ_1, λ_2 и λ_3 находятся из выражений для 1-го, 2-го и 3-го инвариантов симметричного аффинора, а также из условия сохранения постоянства объема при деформации: $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$.

Направляющие косинусы $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ главных осей деформации λ_i вычисляются из уравнений

$$\begin{aligned}\left[\left(1 + \frac{\partial u}{\partial x_0}\right) - \lambda_i\right] \alpha_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x_0} + \frac{\partial u}{\partial y_0}\right) \beta_i + \frac{\partial w}{\partial x_0} \gamma_i &= 0, \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x_0} + \frac{\partial u}{\partial y_0}\right) \alpha_i + \left[\left(1 + \frac{\partial v}{\partial y_0}\right) - \lambda_i\right] \beta_i + \frac{\partial w}{\partial y_0} \gamma_i &= 0, \\ \frac{\partial w}{\partial x_0} \alpha_i + \frac{\partial w}{\partial y_0} \beta_i + \left[\left(1 + \frac{\partial w}{\partial z_0}\right) - \lambda_i\right] \gamma_i &= 0, \\ \alpha_i^2 + \beta_i^2 + \gamma_i^2 &= 1 \quad (i = 1, 2, 3).\end{aligned}\quad (4)$$

7. На практике реального «угла» на образцах типа С не существует (противном случае напряжение в нем при бесконечно малой деформации должно быть бесконечно большой величиной). Радиус закругления «угла» или же вершины пореза неизвестен. Эмпирические значения функций (1) подстраиваются с тем или иным приближением. Учитывая это, напряжения и деформации в точках $x_0 = y_0 = z_0 = 0$ (вершине пореза или «угла») целесообразно определять путем экстраполяции до нуля соответствующих зависимостей их от расстояния до вершины пореза. Наиболее просто производить такую экстраполяцию для точек оси OY , где направления главных осей деформации совпадают с осями координат и $\lambda_1 = 1 + \partial u / \partial x_0$; $\lambda_2 = 1 + \partial v / \partial y_0$; $\lambda_3 = 1 + \partial w / \partial z_0$.

8. Результаты анализа представлены в табл. 1. Несмотря на приближенный его характер, можно видеть, что существует удовлетворительное согласие между истинным значением предела прочности σ_{zu} и напряжением σ_1 по направлению оси растяжения в вершине пореза образца в момент начала раздира. То же касается соответствующих значений относительного разрывного удлинения ε_z и главной степени деформации λ_1 : $\lambda_1 \approx \varepsilon_z + 1$.

Таблица 1

Сопоставление: напряжения σ_1 и деформации λ_1 в момент начала раздира в вершине пореза образцов типа А и В и «угла» образцов типа С; предела прочности σ_{zu} и относительной деформации при разрыве ε_z для ненаполненных резин

Тип образца	Показатель	Резины на основе каучука		
		натурального	натрий-бутадиенового	бутадиен-стирольного
По ГОСТ 270-53	σ_{zu} ε_{zu}	2420 9	87,5 6,0	126 6,5
По ASTM D 624-54, тип А	σ_1 λ_1	3000 10,5	89 7,5	128 8,1
По ASTM D 624-54, тип В	σ_1 λ_1	4080 12	97,5 8,0	146 8,3
По ASTM D 624-54, тип С	σ_1 λ_1	6100 16,5	107,5 8,2	137 8,5

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступило
21 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. S. Rivlin, A. G. Thomas, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 243, № 865, 39 (1951). ² ГОСТ 262-53; ASTM D 624-54; DIN 53515; B. S. 903, Method 2B20. К. А. Семендяев, Эмпирические формулы, 1933. ⁴ Л. Уорсинг, Дж. Гейффер, Методы обработки экспериментальных данных, гл. III, ИЛ, 1953. ⁵ Д. И. Кузнецов, Теория конечных деформаций, 1947. ⁶ В. В. Новожилов, Основы нелинейной теории упругости, 1948. ⁷ М. Моупеу, J. Appl. Phys., 11, 582 (1940). Л. С. Присс, ДАН, 116, № 2, 225 (1957); ЖТФ, 28, № 3, 636 (1958). ⁹ R. S. Rivlin, D. W. Saunders, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 243, № 865, 251 (1951); Trans. Farad. Soc., 44, 200 (1952).

Н. М. РОСТОВЦЕВ

О РОЛИ КАВИТАЦИИ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 I 1959)

В ряде работ (¹⁻⁷) высказывается гипотеза о существенно положительной роли кавитации при ультразвуковой обработке твердых тел в суспензии абразива. Некоторые авторы (^{3, 4}) считают, что ультразвуковая обработка целиком основана на кавитационной эрозии. Однако эксперименты, которые могли бы четко выявить роль кавитации в этом процессе, авторами не приводятся. В связи с этим для экспериментального исследования данного вопроса была предпринята попытка обрабатывать твердые материалы под повышенным гидростатическим давлением. Как известно, увеличение гидростатического давления является радикальным способом предотвращения кавитации.

Для проведения ультразвуковой обработки материалов при повышенном давлении была сконструирована специальная камера, схема которой приведена на рис. 1. Камера с манометром *М* посредством шланга соединялась с баллоном сжатого газа. Измерение амплитуды колебаний инструмента производилось микроскопом с окулярным микрометром АН-9-2. Опак — иллюминатор, присоединенный к микроскопу, давал возможность через смотровое окно камеры освещать концентратор извне, что необходимо для измерения амплитуды

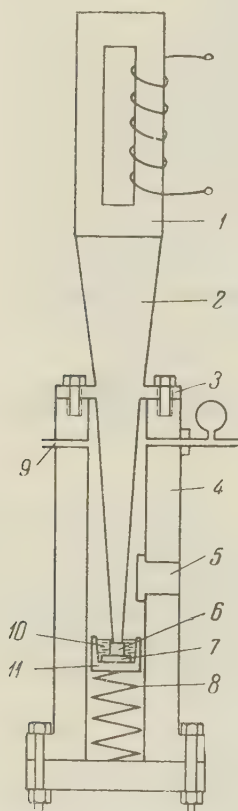


Рис. 1. Схема камеры для ультразвуковой обработки материалов при повышенном давлении. 1 — никелевый вибратор; 2 — полуволновой концентратор с пояском в узловом сечении; 3 — пояс концентратора; 4 — камера; 5 — смотровое окно из плексигласа; 6 — инструмент; 7 — образец; 8 — поджимающая пружина; 9 — отверстие для выпуска газа из камеры; 10 — суспензия абразивного порошка; 11 — втулка-держатель

колебаний инструмента. При проведении опытов применялся инструмент из стали У-8 в форме цилиндра диаметром 5 мм.

Обработке подвергались два резко различающиеся по своим механическим свойствам материала — хрупкое стекло и пластичный алюминий. Образцы поджимались к инструменту силой около 2 кг. Обработка производилась в суспензиях карбида бора (зернистость 180) в воде, этиловом спирте (96%) и насыщенном растворе поваренной соли в воде при температуре 15–20°. При проведении каждого опыта во втулку-держатель засыпалось 150 мг карбида бора и заливалось 0,5 см³ жидкости. Все опыты проводились при частоте $\nu = 17$ кгц и амплитуде $A = 6$ м.

Измерение количества снятого материала Δm производилось взвешиванием образцов до и после обработки. Образцы из стекла обрабатывались мин., из алюминия 3,5 мин. На рис. 2 приведена зависимость съема стекла от давления в камере.

Если считать, что кавитация играет положительную роль в разрушении материала при ультразвуковой обработке, как это предполагается обычно (3-7), то с увеличением гидростатического давления p_r , которое ухудшает

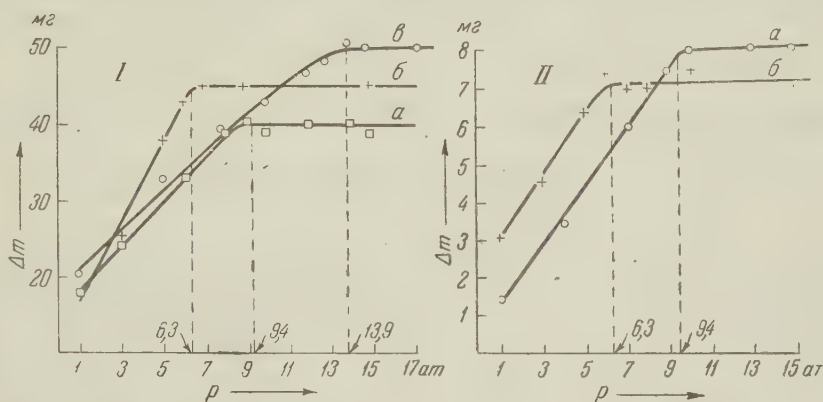


Рис. 2. Зависимость съема стекла (I) и алюминия (II) от давления в камере при обработке: а — в воде, б — в спирте, в — в растворе поваренной соли

условия возникновения кавитации, съем материала должен был бы уменьшаться. В действительности же, как видно из рис. 2, с ростом гидростатического давления p_r съем материала не только не уменьшается, а, наоборот, резко растет и при некотором значении p_r достигает предельного наибольшего значения. С дальнейшим ростом давления съем материала остается практически неизменным.

Представляло интерес вскрыть смысл тех давлений, при которых съем материала Δm достигает максимального значения. С этой целью были рассчитаны гидростатические давления, при которых кавитация в исследуемых жидкостях в условиях проведенных опытов ($\nu = 17$ кгц, $A = 6$ м) должна быть погашена.

Как известно (1, 8), в необезгаженной жидкости, содержащей твердые частицы во взвешенном состоянии, гашение кавитации имеет место при гидростатическом давлении

$$p_r \geq p_0 \quad (1)$$

p_0 — амплитуда звукового давления в жидкости). Ввиду малой толщины прослойки жидкости между инструментом и образцом амплитуду звукового давления в прослойке можно вычислить по формуле

$$p_0 = cD2\pi\nu A \quad (2)$$

c — скорость звука в жидкости, D — плотность жидкости, ν — частота колебаний, A — амплитуда колебаний инструмента).

Расчеты, основанные на (1) и (2), дают гасящие кавитацию давления: для воды 9,4 ат, для спирта 6,3 ат, для раствора поваренной соли 13,9 ат. На рис. 2 через точки, соответствующие этим рассчитанным давлениям p_0 , проведены пунктирные прямые. Как видно из рисунков, количество снимаемого материала Δm достигает максимального значения при гидростатических давлениях, соответствующих в пределах ошибок опыта гашению кавитации. Это подтверждается также тем фактом, что величина давления, при котором достигается максимальный съем материала, не зависит от природы материала, природы газа, создающего давление в камере, и определяется исключительно акустическими свойствами жидкости.

Отсюда следует, что, в противоположность широко распространенному мнению, в процессах ультразвуковой обработки тел кавитация не только способствует этому процессу, а, наоборот, тормозит его. Можно полагать, что отрицательная роль кавитации при ультразвуковой обработке объясняется следующим образом. При колебаниях инструмента в прослойке образцы — инструмент образуются кавитационные полости, вследствие чего рабочее пространство заполняется суспензией лишь частично. В результате этого уменьшается количество вносимого под инструмент свежего абразива и ухудшается вынос частиц, возникших при обработке. При гашении кавитации полости не возникают и съём материала увеличивается.

Орловский государственный
педагогический институт

Поступило
2 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Рой, Акуст. журн., 3, № 1 (1957). ² Л. М. Бреховских, В. А. Кривильников, В. Ф. Ноздрев, Л. Д. Розенберг, Физические основы промышленных применений ультразвука (конспект), Изд. Дома техники, М., 1958. ³ И. С. Вайншток, Ультразвук и его применения в промышленности, М., 1958. ⁴ И. С. Вайншток, Станки и инструмент, № 4 (1958). ⁵ W. Stocker, Metallworkingproduktion, № 31 (1955). ⁶ А. И. Макаров, В. И. Васильев, Б. И. Лямин, Механическая обработка твердых материалов при помощи ультразвуковых колебаний, М., 1958. ⁷ О. И. Бабиков, Ультразвук и его применения в промышленности, М., 1958. ⁸ Б. Керлин, Ультразвук, ИЛ, 1950.

ХИМИЯ

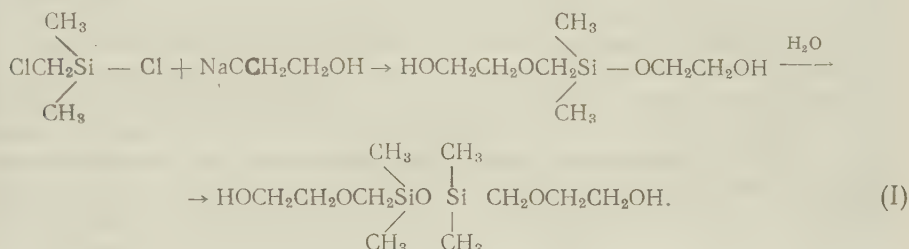
Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и Л. И. МАКАРОВА

О СИНТЕЗЕ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ СИЛОКСАНОВОГО РЯДА.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРМЕТИЛДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНА И БИС(ХЛОРМЕТИЛ) ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА С ГЛИКОЛЯТОМ НАТРИЯ

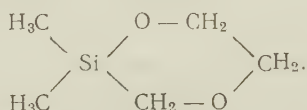
В данной работе была сделана попытка синтеза двухатомных спиртов оксанового ряда. Для этой цели была изучена реакция взаимодействия хлорметилдиметилхлорсилана с гликолятом натрия с последующим преобразованием продукта реакции в бис-(β-окси-этоксиметил)-тетраметилдисилоксан.

Можно было ожидать, что реакция пойдет следующим образом:

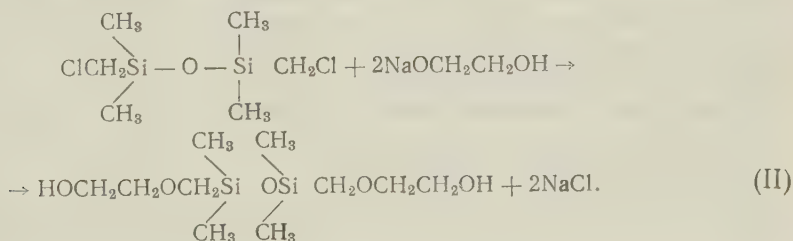


Однако течение реакции оказалось более сложным.

При изучении этой реакции было найдено, что замена хлора на гликолевый остаток протекает легко как для хлора, связанного с кремнием, так и для хлора, стоящего в хлорметильной группе. Непродолжительный прогрев при 100° дает замещение галоидов на 95 %, судя по выделяющемуся хлористому натрию. Однако при исследовании продуктов реакции не был выделен β-оксиэтоксиметилдиметил-β-оксиэтоксисилан, а получалось вещество с относительно низкой температурой кипения, элементарный состав и свойства которого неизменно во всех опытах соответствовали соединению формулы

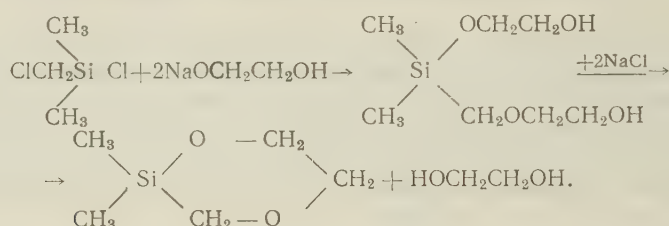


Не удалось осуществить реакцию по ожидаемой схеме и при взаимодействии бис-(хлорметил)-тетраметилдисилоксана с гликолятом натрия:

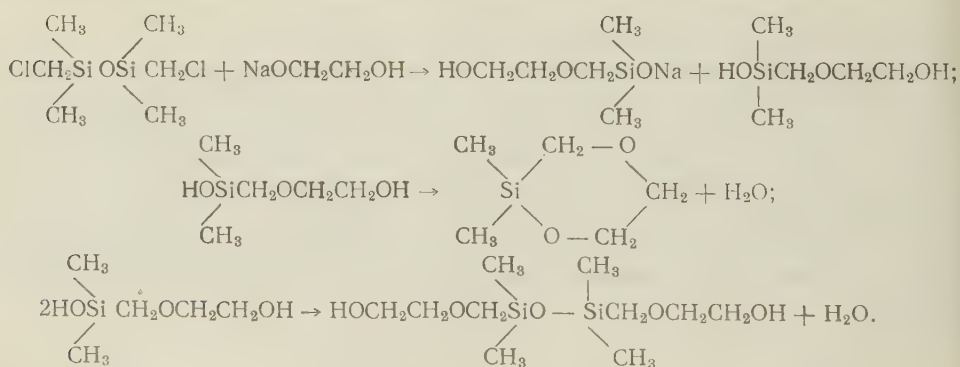


И в этом случае замещение обоих атомов галоида протекает легко и через два часа при 100° проходит на 95%. Анализ продуктов реакции показал, что и по этой реакции образуется преимущественно низкокипящий продукт, анализ которого соответствовал анализу продукта, полученного при первой синтезе. Причем, если вторую стадию синтеза — введение кремнийорганического компонента к гликоляту натрия проводить при температуре 80—100°, происходит преимущественно образование указанного низкокипящего гетероциклического соединения, если же второй компонент вводит при температуре 140—150°, то образуются приблизительно равные количества циклического производного и бис-(β-оксиэтоксиметил)-тетраметилдисилоксана.

Образование гетероциклического производного в случае реакции с хлорметилдиметилхлорсиланом можно объяснить, очевидно, образованием β-оксиэтоксиметилдиметил-β-оксиэтоксисилана, который циклизуется затем в указанное производное с выделением молекулы гликоля:



Однако выделить промежуточный β-оксиэтоксиметилдиметил-β-оксиэтоксисилан не удалось. Как при реакции с хлоридом, так и при реакции с дисилоксаном фильтрат после отделения от выпавшего хлористого натрия полностью перегонялся в интервале 120—195°, тогда как β-оксиэтоксисилан должен кипеть значительно выше. При взаимодействии гликолята натрия с бис(хлорметил)тетраметилдисилоксаном реакция образования гетероциклического производного может протекать, вероятно, более сложно:

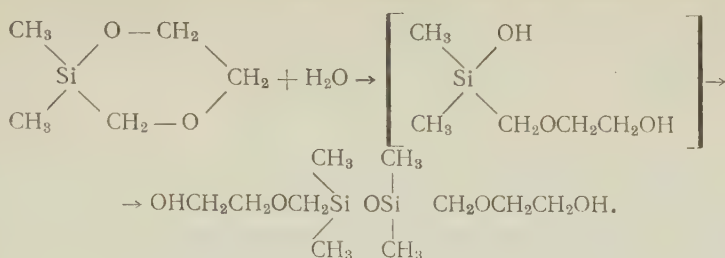


Такое течение реакции — через образование силанола — обусловливаемое наличием следов влаги, возможно и в случае хлорметилдиметилхлорсилана.

Как было установлено далее, получающийся при реакции циклический продукт, кипящий при 138° и довольно легко гидролизующийся в бис-(β-оксиэтоксиметил)-тетраметилдисилоксан, при стоянии в обычных условиях в колбе, закрытой притертой пробкой, полимеризуется с увеличением вязкости и молекулярного веса. В настоящее время ведется исследование кинетики этой полимеризации по изменению вязкости, молекулярного веса и содержания гидроксильных групп.

Изучение полученного низкокипящего продукта показало, что он легко гидролизуется 1% раствором HCl при 60°, превращаясь в бис-(β-оксиэтокси-

тил)-тетраметилдисилоксан с количественным выходом по реакции:



Экспериментальная часть

1. Взаимодействие хлорметилдиметилхлорсилана с гликолятом натрия. Реакция проводилась в трехгорлой колбе с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. 100 мл свежеперегнанного этиленгликоля помещались в колбу и нагревались до температуры $\sim 50^\circ$, после чего обогрев колбы отключался и введением мелких кусков металлического натрия 9,2 г (0,4 моля) температура смеси поддерживалась около $60-65^\circ$. По мере введения новых порций натрия реакционную смесь приходилось периодически подогревать для более быстрого вступления натрия в реакцию. Максимальная температура смеси при этом была $100-105^\circ$. К полученному таким образом раствору гликолята натрия в гликоле, охлажденному до 50° , прибавляли по каплям 3,6 г (0,2 моля) хлорметилдиметилхлорсилана. Смесь разогревалась при этом до 68° . По окончании введения хлорида реакционная смесь нагревалась 6 час. при температуре $95-100^\circ$. Выпавший осадок отфильтровывался. Вес осадка 23,08 г (теоретически — 23,4). Содержание хлора в осадке 57% вычислено для NaCl — 60,6%).

Фильтрат экстрагировался бензолом, затем серным эфиром (до полноты экстракции), экстракт перегонялся при атмосферном давлении. Весь экстракт досуха перегнался в интервале $100-195^\circ$. В результате повторной перегонки было выделено 7,85 г продукта, отвечающего составу соединения такого строения:



Найдено %: C 44,99; 44,82; H 9,30; 9,10; Si 20,46; 20,61
 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{OSi}$. Вычислено %: C 45,4; H 9,1; Si 21,2.

Мол. вес: найдено 128; вычислено 132.

Было проведено еще 7 опытов в аналогичных условиях; выход циклического продукта 30—35%.

Для доказательства строения полученного циклического производного последний был подвергнут гидролизу равным по весу количеством воды, содержащей 1% HCl. Смесь нагревалась 1 час при 60° , после чего продукт гидролиза экстрагировался серным эфиром, экстракт сушился над сульфатом натрия и перегонялся под вакуумом. Из нескольких опытов было собрано 29,4 г циклического производного; в результате перегонки после гидролиза были выделены две основные фракции: $70-71^\circ$ при 4 мм и $130-133^\circ$ при 2 мм. Первая фракция состояла из двух разнородных жидкостей, причем верхний слой имел $n_D^{20} 1,4270$, нижний 1,4380, т. е. фракция содержала смесь циклического и бисгликолевого производных. Анализ фракции $130-133^\circ/2$ мм дал результаты

Найдено %: C 42,00; 42,07; H 9,22; 9,27; Si 19,88; 19,68
 $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}$. Вычислено %: C 42,55; H 9,21; Si 19,85

Мол. вес: найдено 285; вычислено 282; n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 1,013; $MR_{\text{найд}}$ 74,0; $MR_{\text{выч}}$ 74,07. %ОН — 12,35 (вычислено 12,05), т. е. гидролиз получающегося при реакции циклического производного приводит к образованию бис-(β -оксиэтоксиметил)-тетраметилдисилоксана.

II. Взаимодействие гликолята натрия с бис(хлорметил)тетраметилдисилоксаном. Получение гликолята натрия проводилось в аналогичных условиях. На 18,4 г натрия (0,8 моля) было взято 200 мл этиленгликоля. Бис(хлорметил)тетраметилдисилоксан 92,0 г (0,4 моля) вводился по каплям при температуре 80°. Наблюдалось постепенное выпадение осадка, который после 6-часового нагревания смеси при 100° был отфильтрован. Вес осадка 40,6 г. Содержани хлора 56,3%. Фильтрат был проэкстрагирован серным эфиром и экстракт перегнан при атмосферном давлении. Весь экстракт перегнался в интервале 90—197°, причем, во всех фракциях заметно присутствие двух разнородных жидкостей.

При гидролизе смеси всех фракций указанным выше способом было выделено 46,6 г бис-(β -оксиэтоксиметил)-тетраметилдисилоксана, кипящего при температуре 149—150° при 5 мм, n_D^{20} 1,4430, %ОН — 11,32 (вычислено — 12,05).

III. Синтез бис-(β -оксиэтоксиметил)-тетраметилдисилоксана без выделения циклического производного. Синтез проводился аналогичным образом. К гликоляту натрия, полученному из 9,2 г (0,2 моля) металлического натрия и 100 мл гликоля, прибавлялся по каплям хлорметилдиметилхлорсилан 28,6 г (0,2 моля). Выпавший осадок отфильтровывался. Вес осадка 21,4 г. Содержание Cl — 57,8%. Весь фильтрат (124,5 г) в смеси с равным количеством воды помещался вновь в реакционную колбу, смесь подкислялась до слабокислой реакции прибавлением конц. соляной кислоты и нагревалась при 60—65° в течение 3 час. После охлаждения смесь экстрагировалась серным эфиром, экстракт после отгонки эфира перегонялся под вакуумом. Водный слой был выпарен в чашке досуха. Осадок на дне чашки весил 7,9 г; содержание хлора в осадке 46,9%. В результате перегонки эфирного слоя было выделено 10,0 г бис-(β -оксиэтоксиметил)-тетраметилдисилоксана, кипящего при 138—140°/3 мм; выход 35,4% теории; n_D^{25} 1,4425; %ОН — 11,5. В одном из опытов дисилоксан приливался к гликоляту натрия при 140°, причем наблюдалось немедленное выпадение осадка. Смесь нагревалась после введения дисилоксана еще два часа при 140—150°, после чего осадок отфильтровывался, фильтрат экстрагировался бензолом и экстракт перегонялся.

В реакцию было взято 23 г натрия (1 моль), 115 г бис(хлорметил)тетраметилдисилоксана (0,5 моля) и 200 мл гликоля. При разгонке бензольного экстракта при атмосферном давлении все фракции состояли из двух разнородных жидкостей. Предположили, что примесь гликоля может давать такое разделение дистиллатов. Для проверки этого предположения все фракции (общий вес 119,9 г) были соединены вместе, к смеси было добавлено 100 мл бензола и 20 мл воды для растворения гликоля. Бензольный слой был отделен, высушен и вновь перегнан под вакуумом.

В результате перегонки были выделены бис-(β -оксиэтоксиметил)-тетраметилдисилоксан 41,4 г (29,3% теории), т. кип. 166°/15 мм, n_D^{20} 1,4425 и циклический продукт 22,5 г (17,0% теории), т. кип. 60°/18 мм; n_D^{20} 1,4250.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Mertens, W. Kleeberg, Пат. ФРГ 936038, 1.12.55; РЖХим, 1956, 79242-П. ² H. Staudinger, W. Hahn, Пат. ФРГ 937920, 19.01.56; РЖХим, 1957, 6138-П. ³ M. Brooks, R. Ewart, Пат. США 2715135, 9.08.55; РЖХим, 1957, 13137. ⁴ H. Kohlschutter, G. Jackel, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 271, № 3—4, 185 (1953). ⁵ M. Sprung, L. Nelson, J. Org. Chem., 20, № 12, 1750 (1955).

Академик Б. А. АРБУЗОВ, Г. М. ВИНОКУРОВА и И. А. ПЕРФИЛЬЕВА

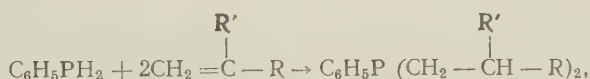
ПРИСОЕДИНЕНИЕ ФЕНИЛФОСФИНА К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Реакции присоединения фосфористого водорода первичных или вторичных фосфинов к непредельным соединениям до последнего времени были изучены слабо.

Стайле, Раст и Вогхан⁽¹⁾ обнаружили, что фосфористый водород под каталитическим влиянием света или органических перекисей присоединяется к непредельным соединениям (1-бутен, циклогексен, аллиловый спирт, алламин). Аналогичные реакции были описаны в английском патенте⁽²⁾. Гинн и Миллер⁽³⁾ изучили реакцию цианэтилирования фенилфосфина и фенилфосфина нитрилом акриловой кислоты. В 1959 г. появилась работа Кэгет, Хегенблейкнера, Керрцер, Шефера и Уистрэч⁽⁴⁾, где реакция присоединения фосфористого водорода или фенилфосфина к нитрилу акриловой кислоты была изучена более детально. В течение последних лет нами изучается реакция присоединения фенилфосфина к непредельным соединениям с целью получения бифункциональных соединений, содержащих фосфор.

Краткие данные о полученных результатах приводятся в настоящем сообщении. Фенилфосфин, как показали опыты, легко присоединяется в отсутствие катализатора к эфирам акриловой и метакриловой кислоты при нагревании реагирующих веществ. Наряду с продуктами присоединения фенилфосфина за счет окисления образующихся третичных фосфинов появляются в небольшом количестве окиси соответствующих фосфинов. К аллиловому спирту присоединение фенилфосфина идет под влиянием катализаторов, продуцирующих свободные радикалы (динитрилазобисизомаасляной кислоты).

Проведенные реакции можно представить следующим уравнением:



где R — COOCH₃, COOC₂H₅, COOC₃H₇, COOC₄H₉, CH₂OH; R' — CH₃ или H.

Полученные соединения и их константы приведены в табл. 1.

С целью получения различных производных нами были повторены опыты по присоединению фенилфосфина к нитрилу акриловой кислоты и выделены β-цианэтилфенилфосфин, ди-(β-цианэтил)-фенилфосфин и его окись. Константы их приведены в табл. 2. Восстановлением ди-(β-цианэтил)-фенилфосфина литийалюминийгидридом был получен ди-(β-аминопропил)-фенилфосфин (см. табл. 2). Как производные трехвалентного фосфора, полученные третичные фосфины легко окисляются кислородом воздуха до соответствующих окисей фосфинов и присоединяют серу. Константы некоторых полученных окисей фосфинов и сульфидов представлены в табл. 2.

Нами также проведены реакции взаимодействия фенилфосфина с акролеином, метакриловой кислотой, окисью этилена и бромистым аллилом.

Соединение	Т-ра кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Р, %		Выход %
				найд.	выч.	найд.	выч.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CHCOOCH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CHCOOCH}_3 \end{array} \end{array}$	139—140/ /1,5	1,1016	1,5242	86,1	86,03	10,19	10	56,1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{CH COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	150—151°/1	1,0764	1,5172	94,99	95,27	9,33	9,14	57,1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH COOC}_2\text{H}_7 \\ \text{CH}_2-\text{CH COOC}_2\text{H}_7 \end{array} \end{array}$	170—171°/1	1,0394	1,5061	104,80	104,51	8,72	8,47	64,6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH COOC}_3\text{H}_7\text{-изо} \\ \text{CH}_2-\text{CH COOC}_3\text{H}_7\text{-изо} \end{array} \end{array}$	152—153°/1	1,0394	1,5038	104,20	104,51	8,77	8,47	65,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH COOC}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_2-\text{CH COOC}_4\text{H}_9 \end{array} \end{array}$	185—186°/1	1,0267	1,5038	113,6	113,74	8,03	7,87	66,8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH COOC}_4\text{H}_9\text{-изо} \\ \text{CH}_2-\text{CH COOC}_4\text{H}_9\text{-изо} \end{array} \end{array}$	178—179°/1	1,0181	1,5001	113,90	113,74	7,93	7,87	76,1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array} \end{array}$	149—150°/1	1,1388	1,5361	77,23	76,90	11,06	10,99	55,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \end{array}$	175°/1	1,1017	1,5740	67,69	67,30	3,76	13,71	56,1

Экспериментальная часть

Фенилфосфин получался по способу Фридмана и Доака ⁽⁵⁾ и имел т. кип. 48,5—49/15 мм.

Присоединение фенилфосфина к эфирам акриловой и метакриловой кислот. В четырехгорлую колбу снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещалось 13,5 г метилакрилата и 6,1 г фенилфосфина. Реакция проводилась в атмосфере азота. Колба нагревалась в течение 6 час. до 120—130°. После перегонки получено 8,6 г (55,5% от теории) продукта с т. кип. 149—150°/1 мм; n_D^{20} 1,5361; d_4^{20} 1,1388.

Присоединение фенилфосфина к эфирам метакриловой кислоты проводилось аналогичным образом.

Присоединение фенилфосфина к аллиловому спирту. Реакция проводилась аналогично предыдущим. Фенилфосфин 10,7 г, аллиловый спирт 15 г и 0,1 г динитрила азобисизомасляной кислоты нагревались 7 час. при температуре 120—130°. После перегонки получено 12,3 г (56,16% от теории) продукта с т. кип. 175°/1 мм; n_D^{20} 1,5740; d_4^{20} 1,1017.

Присоединение фенилфосфина к нитрилу акриловой кислоты. Реакция проводилась при нагревании компо

Таблица 2

Соединение	Т-ра пл., °С	Т-ра кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Р, %		Выход, %
					найд.	выч.	найд.	выч.	
$\text{H}_2\text{P} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{cases}$	69,70	176,5— 178,0/5	1,1043	1,5672	63,91	63,64	13,9	14,35	48,8
$\text{H}_2\text{P} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{H} \end{cases}$	—	104°/0,5	1,0710	1,5649	49,57	50,09	18,16	19,01	7,9
$\text{H}_2\text{P} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{cases}$ O	104— 105	235— 240°/0,5	—	—	—	—	13,19	13,3	2,04
$\text{H}_2\text{P} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{cases}$	—	142— 144°/1	1,0292	1,5728	71,69	71,099	13,67	13,83	48,5

Окиси фосфинов и сульфидов

$\text{H}_2\text{P} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix} \\ \text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix} \end{cases}$ S	—	184°/0,5	1,1712	1,5495	—	—	8,97	9,18	73,3
$\text{H}_2\text{P} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \\ \text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \end{cases}$ O	—	177— 178°/1	1,1128	1,5123	—	—	8,42	8,75	17,1
$\text{H}_2\text{P} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_7 \end{matrix} \\ \text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_7 \end{matrix} \end{cases}$ O	—	182— 183°/0,5	1,0686	1,5028	—	—	7,85	8,11	18,2
$\text{H}_2\text{P} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{matrix} \\ \text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{matrix} \end{cases}$ S	—	205— 270°/0,5	1,0789	1,5219	—	—	7,43	7,28	75,3

ентов с обратным холодильником при 80—90° в течение 3 час. и при 120—130° в течение 6 час. Из 30,1 г фенилфосфина и 49 г нитрила акриловой кислоты получено 28,4 г (48,8%) ди-(β-цианэтил)-фосфина с т. кип. 176,5—178°/0,5 мм; 3,5 г (7,9%) β-цианэтилфосфина с т. кип. 104°/0,5 мм и 1,3 г (2,04%) окиси ди-(β-цианэтил)-фосфина с т. пл. 104—105°.

Получение ди-(γ-аминопропил)-фенилфосфина. Колбу с мешалкой, форштосом и обратным холодильником помещался эфирный раствор (300 мл) 7,2 г литийалюминийгидрида. В форштосе вкладывался патрон с 10 г ди-(β-цианэтил)-фенилфосфином. Колба нагревалась на водяной бане до кипения и до растворения содержимого патрона. После разведения 30% раствором NaOH комплекса эфирный слой декантировался проводилась разгонка. Было получено 5 г (48,5%) ди-(γ-аминопропил)-фенилфосфина с т. кип. 142—144°/1мм.

Присоединение серы к ди-(карбалкоксиэтил)-фенилфосфину. Реакция проводилась в атмосфере азота и при нагревании исходных веществ при 120—130° в течение 3 час. Из 5,5 г ди-(β-карбметоксиизопропил)-фенилфосфина и 0,5 г серы получено 4,4 г тиоди-(β-карбметоксиизопропил)-фенилфосфина с т. кип. 184°/0,5 мм; n_D^{20} 1,5495; d_4^{20} 1,1712.

Присоединение серы к ди-(β -карббутоксиизопропил)-фенилфосфину проводилось аналогичным образом.

Институт органической химии
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
5 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. R. Stiles, F. F. Rust, W. E. Vaughn, J. Am. Chem. Soc., **74**, 32 (1952). ² N. U. de Bataatsche, Petrol. Maatschappij, Brit., 673, 451, June 4 (1952). ³ Fe. G. Mann, Y an I. Miller, J. Chem. Soc., **1952**, 4453. ⁴ M. M. Kaechut, I. Hechenbleikner et al., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1103 (1959). ⁵ Leon D. Feedman, G. O. Doak, J. Am. Chem. Soc., **74**, 562 (1952); J. Am. Chem. Soc., **74**, 562 (1952).

А. В. ВОЛОХИНА и Г. И. КУДРЯВЦЕВ

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АМИНОЭНАНТОВОЙ, АМИНОПЕЛАРГОНОВОЙ И АМИНОУНДЕКАНОВОЙ ω -АМИНОКИСЛОТ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 15 IV 1959)

Обычно поликонденсация бифункциональных соединений проводится нагреванием их при температурах, превышающих температуры плавления этих соединений и соответствующих им линейных полимеров.

Согласно литературным данным, можно осуществить процесс поликонденсации некоторых бифункциональных соединений, находящихся в твердом состоянии. К числу таких соединений относятся: гексаметилендиаминовая кислота адипиновой кислоты ⁽¹⁾, ϵ -аминокапроновая кислота ⁽²⁾, ω -аминоундекановая кислота ⁽³⁾, метиловый эфир тетраглицина ⁽⁴⁾, низкомолекулярные продукты конденсации диэтилолтерефталата ⁽⁵⁾. Сведения о поликонденсации этих веществ в твердой фазе носят констатационный характер. До настоящего времени эта реакция никем не изучалась систематически.

Между тем, поликонденсация в твердой фазе, являясь примером довольно редких реакций с участием твердых органических веществ, представляет большой теоретический интерес, а также может найти применение в технологии получения поликонденсационных смол как способ проведения этой реакции в более мягких условиях, чем при обычной поликонденсации в расплаве. Это имеет особенно большое значение для недостаточно термостойких мономеров и полимеров из них.

Кроме того, поликонденсация в твердой фазе является, по-видимому, основным методом получения неплавких или плавящихся при высокой температуре с разложением полимеров, например, полиамидов, содержащих ароматические или гидроароматические ⁽⁶⁾ кольца в цепях макромолекул. Термостойкие полиамиды таких типов могут найти весьма важное применение в технике для специальных целей.

Изучая общие закономерности процесса поликонденсации в твердой фазе, мы исследовали реакцию поликонденсации трех алифатических ω -аминокислот: аминоксантеновой, аминокпеларгоновой и аминокундекановой, находящихся в твердом состоянии, в зависимости от температуры, природы аминокислоты и др. факторов.

Экспериментальная часть

Реакция поликонденсации алифатических ω -аминокислот в общем виде может быть выражена следующим уравнением:



Кинетику этой реакции удобно изучать, используя уменьшение веса навески аминокислоты вследствие выделения воды. Мы применили прибор непрерывного взвешивания реагирующих веществ, описанный для измерения скорости пиролиза полистирола в атмосфере азота ⁽⁷⁾. Скорость пропускания азота была во всех опытах одинаковой и составляла 18 л/мин. Термостатом служила металлическая баня (сплав Вуда), темпе-

ратура которой поддерживалась автоматически с точностью $\pm 0,5^\circ$. Точность взвешивания составляла ± 1 мг.

Понятно, что однозначные результаты при изучении кинетики реакции поликонденсации по выбранной методике могут быть получены лишь в том случае, если другие реакции, такие, как циклизация аминокислот с образованием лактамов или отщепление других летучих соединений, не имеют места. Из гомологического ряда алифатических ω -аминокислот такому условию удовлетворяют аминокислоты, число метиленовых групп в молекулах которых равно или больше шести.

Мы использовали аминокислоты, получаемые из тетрахлоралканов — продуктов реакции теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом⁽⁸⁾, а именно — аминоксантовую, аминокпеларгоновую и аминокундекановую.

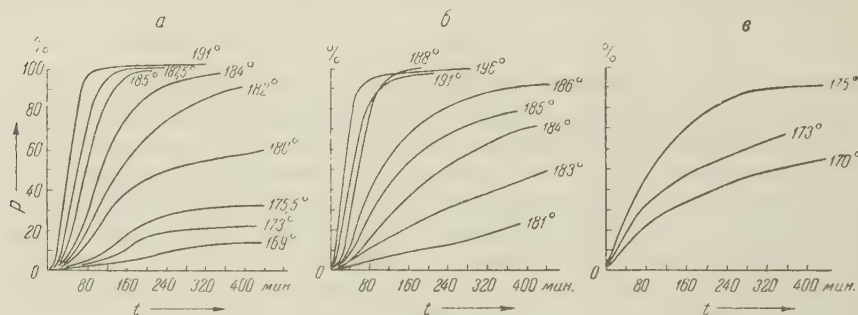


Рис.1. Кинетика поликонденсации аминокислот: а — аминоксантовая кислота, б — аминокпеларгоновая кислота, в — аминокундекановая кислота.

Технические аминокислоты высокой степени чистоты подвергались дополнительной перекристаллизации, после чего температуры плавления их составляли: $193\text{--}194^\circ$ для аминоксантовой, $191\text{--}192^\circ$ для аминокпеларгоновой и $181\text{--}182^\circ$ для аминокундекановой кислот. По данным элементарного анализа эти аминокислоты представляли собой чистые продукты.

При нагревании аминокислот вблизи их температур плавления (на $1\text{--}5^\circ$ ниже) поликонденсация частично протекает в жидкой фазе, в результате чего образуется монолит твердого полиамида (температуры плавления полиамидов из аминоксантовой, аминокпеларгоновой и аминокундекановой кислот составляют, соответственно, 225 , 198 и 183°). При более низких температурах (на $5\text{--}20^\circ$ ниже температур плавления) аминокислоты в результате нагревания превращаются в плотные белые пористые массы или остаются порошкообразными. При еще более низких температурах скорость поликонденсации становится практически неизмеримой, так как она очень мала.

Кинетические кривые процесса поликонденсации аминокислот в твердой фазе изображены на рис. 1, где P — степень завершенности реакции (выход полимера) в весовых процентах.

Воспроизводимость опытов была удовлетворительной, так как при проведении нескольких опытов поликонденсации при одной и той же температуре значения степеней завершенности колебались в пределах $1\text{--}3\%$.

Значения степеней завершенности реакций поликонденсации аминокислот, найденные по измерению количеств выделенной воды, хорошо согласуются с величинами степеней завершенности, определенными на основании выходов полимера (экстракция продуктов поликонденсации водой с целью удаления растворимой в воде аминокислоты) и по содержанию концевых аминогрупп в продуктах поликонденсации. Содержание концевых аминогрупп определялось потенциометрическим титрованием раствора полиамида в смеси фенола, спирта и воды $0,1\text{ N}$ раствором соляной кислоты⁽⁹⁾.

По значениям степеней полимеризации (с. п.) полиамидов, найденным из ла конечных групп, и выходов полимера из уравнения поликонденсации аминокислот можно рассчитать количество выделившейся из определенной массы аминокислоты воды.

Сравнение этих количеств с непосредственно измеренными при взвешивании воды приведено в табл. 1.

Таблица 1

Поликонденсация аминоксантовой кислоты при 184°

№ п. п.	Продолжит., час	Выход полиамида Р, %	Уд. вязкость 0,5% раствора полиамида в трикрезоле	Мол. вес полиамида по NH ₂	с. п. по NH ₂	Колич. Н ₂ О рассчитан. по с. п. и Р г/г ам. кислоты	Колич. Н ₂ О, измеренное г/г ам. кислоты
1	18	18	0,11	1480	12	0,021	0,025
2	58	58	0,25	4000	32	0,070	0,072
4	90	90	0,34	5870	46	0,109	0,112
6	98	98	0,48	6950	55	0,119	0,121
8	100	100	0,58	8250	65	0,122	0,124
18	100	100	0,65	—	—	—	—

Из рассмотрения табл. 1 видно, что значения количеств воды, найденные при непосредственном взвешивании выделившейся воды и полученные на основании с. п. и выходов полиамидов, удовлетворительно, в пределах ошибки опыта, согласуются между собой.

Из полученных экспериментальных данных следует, что:

1. Поликонденсация аминоксантовой, аминокеларгоновой и аминокундекановой кислот в твердой фазе с заметной скоростью происходит в довольно узком интервале температур (6—15°), лежащих вблизи температур плавления этих аминокислот (на 20° ниже) и соответствующих им полиамидов (на 50° ниже).

2. Скорость реакции поликонденсации имеет очень высокий температурный коэффициент.

3. Для получения полиамидов из аминоксантовой кислоты с уд. вязкостью раствора в трикрезоле, необходимой для формирования прочного волокна, продолжительностью поликонденсации в твердой фазе при 184° должна составлять не менее 3 час.

4. Сравнение скоростей поликонденсации трех аминокислот в твердой фазе при одной и той же температуре провести невозможно из-за разных температурных интервалов реакции поликонденсации аминокеларгоновой и аминокундекановой кислот. Кроме того, при таком сопоставлении не учитывается, насколько близка температура поликонденсации к температуре плавления аминокислоты. Если же сравнить скорости поликонденсации при температуре, отстоящей на одно и то же число градусов от температуры плавления аминокислот, то получится следующий порядок расположения аминокислот по скорости поликонденсации: аминоксантовая (185°) > аминокеларгоновая (173°) > аминокундекановая (183°).

Если применить для описания реакций в твердой фазе обычный кинетический метод, то при подсчете эффективных энергий активации процесса поликонденсации получаются данные, приведенные в табл. 2 и на рис. 2.

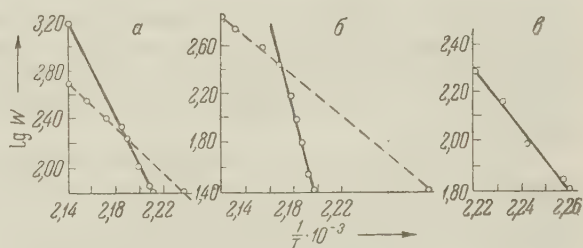


Рис. 2. Энергия активации процесса поликонденсации аминокислот в твердой фазе и в присутствии жидкой фазы: а — аминоксантовая кислота, б — аминокеларгоновая кислота, в — аминокундекановая кислота

Энергия активации процесса поликонденсации аминоксантовой, аминопеларгоновой и аминoundекановой кислот

№№ пп.	Темп., °C	Макс. скорость W усл. ед.	$\lg W$	E кал.	Примечание
--------	-----------	-----------------------------	---------	----------	------------

Аминоксантовая кислота

1	180	70	1,845	92 000	Реакция в твердой фазе
2	182	120	2,079		
3	184	180	2,255		
4	185	220	2,343		
5	187,5	260	2,415	43 000	В присутствии жидкой фазы
6	191	360	2,556		

Аминопеларгоновая кислота

1	183	35	1,544	180 000	В твердой фазе
2	184	65	1,813		
3	185	110	2,041		
4	186	160	2,204		
5	188	290	2,462	38 000	В присутствии жидкой фазы
6	191	400	2,602		
7	196	570	2,756		

Аминoundекановая кислота

1	170	70	1,845	60 000	В твердой фазе
2	173	100	2,000		
3	175	150	2,176		

Значения эффективных энергий активации определялись на основании максимальных скоростей реакции поликонденсации. Максимальные скорости приравнялись максимуму кривых в координатах скорость реакции — время, полученных дифференцированием кривых в координатах $P\%$ — время (рис. 1).

Таким образом, по значениям энергий активации процесса поликонденсации в твердой фазе аминокислоты можно расположить в следующий ряд аминoundекановая < аминоксантовая < аминопеларгоновая. Этот ряд не находится в какой-либо связи с химическим строением аминокислот. Как и следовало ожидать, при наличии жидкой фазы энергия активации процесса поликонденсации резко падает.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступило
8 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Chambret, Bull. Soc. Chim. France, 283 (1947). ² Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, М., 1956, стр. 90. ³ J. Colonge, D. Guyot, C. R., 233, № 23, 1604 (1951). ⁴ A. Sluyterman, H. Weendal, Recueil. trav. chim., 71, 137, 277 (1952). ⁵ H. Ludwig, Пат. ГДР, 9346, 1955, Cl. 39 с, 16. ⁶ A. Hall, Fibres, 18, № 12, 402, 416 (1957). ⁷ F. Winslow, W. Matreyek, J. Polym. Sci., 22, № 101, 315 (1956). ⁸ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, и др., ЖОХ, 27, № 9, 2418 (1957). ⁹ J. Waltz, G. Taylor, Anal. Chem., 19, 448 (1947).

Член-корреспондент АН СССР Н. Н. ВОРОЖЦОВ-мл., Г. Г. ЯКОБСОН
и Т. Д. РУБИНА

О МЕХАНИЗМЕ АМИНИРОВАНИЯ ФТОРХЛОРБЕНЗОЛОВ АМИДАМИ МЕТАЛЛОВ И ВОДНЫМ АММИАКОМ

Известно, что фторбензол ⁽¹⁾ и фтортолуолы ⁽²⁾ не реагируют с амидами щелочных металлов в жидком аммиаке. Относительная подвижность атомов галоида в других ароматических моногалоидпроизводных при реакции с амидами щелочных металлов в жидком аммиаке обычно возрастает в ряду Br, J. Аминирование соединений, содержащих несколько различных галоидов, почти не изучено. Известно только, что при действии амида калия в жидком аммиаке на *n*-фторбромбензол с 30% выходом образуется смесь *n*-фторанилинов в соотношении 1 : 4 ⁽³⁾. На основании патентных данных ⁽⁴⁾ о получении *n*-хлоранилина при действии на *n*-хлорбромбензол водного аммиака в присутствии солей меди можно заключить, что и в этой реакции подвижность галоида возрастает с его атомным весом.

Нами изучено аминирование фторхлорбензолов амидами щелочных металлов в жидком аммиаке, а также водным аммиаком в присутствии хлоридов меди. Во всех изученных нами случаях на аминогруппу замещаются атомы хлора. При аминировании амидами металлов замена амида натрия амидами лития или калия практически не влияет на выход и на состав продуктов аминирования. Результаты опытов даны в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Аминирование фторхлорбензолов

№№ п. п.	Исходный фторхлор- бензол	Аминирующий агент	Выход фторани- лина, %	Изомерный состав, фторанилинов, %		
				орто	мета	пара
1	Орто	NaNH ₂ (NH ₃)	83	—	100	—
2	Орто	NH ₃ aq (CuCl)	62	100	—	—
3	Мета *	NaNH ₂ (NH ₃)	83	—	100	—
4	Мета	NH ₃ aq (CuCl)	64	—	100	—
5	Пара	NaNH ₂ (NH ₃)	53	—	20±3	80±3
6	Пара	NH ₃ aq (CuCl)	75	—	—	100

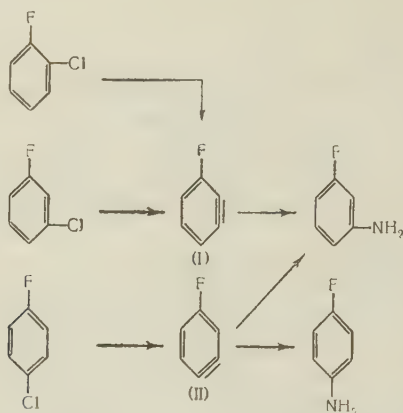
* Первые опыты по взаимодействию *m*-фторхлорбензола с амидом натрия были проведены студентом А. Н. Шикановым.

Фторанилины анализировались сравнением и.-к. спектров 1,5% растворов в четыреххлористом углероде со спектрами чистых препаратов при длинах волн 8,15 м, 8,35 м, 8,80 м соответственно для орто-, мета- и пара-изомеров. Спектры были сняты на спектрофотометре ИКС-14 *. В опытах 1—4 и 6 были получены ацетильные производные фторанилинов, которые не давали понижения точки плавления в смеси с ацетильными производными чистых препаратов.

* Спектральный анализ фторанилинов проведен В. А. Плаховым.

По нашим данным фторбензол практически не аминируется водным аммиаком в присутствии хлористой меди (6 час., 250°).

Аминирование амидами металлов, вероятно, протекает через промежуточное образование замещенных дегидробензолов (3). При этом из *o*- и *m*-фторхлорбензолов, очевидно, образуется один и тот же промежуточный продукт (I), а из пара-изомера — (II).



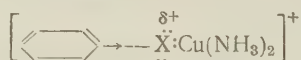
Изомерный состав продуктов аминирования подтверждает высказанное Робертсом и сотрудниками (3) предположение о влиянии индукционного эффекта электроотрицательных заместителей (в нашем случае фтора) на направление присоединения NH_2^- -иона к замещенным дегидробензолам.

Ранее одним из нас и В. А. Кобелевым (5) на основании кинетических данных был предложен механизм реакции каталитического обмена ароматически связанного хлора, согласно которому реакция начинается с присоединения катализатора к молекуле галоидпроизводного:



В этом продукте присоединения галоид уже весьма подвижен, и он далеко легко реагирует с аммиаком с образованием амина.

Результаты взаимодействия фторхлорбензолов с водным аммиаком в присутствии солей меди позволяют высказать некоторые соображения о природе комплекса. То обстоятельство, что при этой реакции селективно активен атом хлора, позволяет предположить, что катион аммиаката меди взаимодействует непосредственно с атомом галоида. Вероятно, ион меди координационно присоединяется к неподеленной паре электронов галоида:



В комплексе атом галоида приобретает положительный заряд, вследствие чего сопряжение его с ядром ослабевает, а индукционный эффект возрастает. Тем самым облегчается присоединение нуклеофильного реагента к атому углерода, связанному с галоидом, и последующее отщепление галоида. Такое строение комплекса хорошо объясняет различие в реакционной способности атомов хлора и фтора при каталитическом аммонолизе фторхлорбензолов. Очевидно, легкость присоединения иона меди к атому галоида должна быть антибатна электроотрицательности галоида. Следовательно, ряд подвижности галоидов должен быть: $\text{F} \gg \text{Cl} < \text{Br}$.

Возможно, большая каталитическая активность солей одновалентной меди, по сравнению с солями двухвалентной меди (6), объясняется большей координационной доступностью атома меди в однозарядном диаммиакате, чем в двухзарядном тетрааммиакате.

Экспериментальная часть

1. Аминирование амидами металлов. К амиду металла, получавшемуся обычным путем ⁽¹⁾ из 0,3 г-ат. щелочного металла 500 мл безводного жидкого аммиака, приливают 20 г (0,15 моля) фторхлорбензола. Смесь перемешивают в течение 5 час., после чего прибавляют 1 г азотнокислого аммония. Аммиак испаряют, а остаток обрабатывают эфиром. Эфир отгоняют и из остатка перегонкой выделяют фторанилин.

2. Аминирование водным аммиаком. Во вращающийся автоклав емкостью 200 мл загружают 5,86 г фторхлорбензола, 0,5 г порошковой меди и 50 мл 31% водного аммиака. Автоклав нагревают 6 час. при 250°. Из реакционной массы органические вещества извлекают эфиром (5 раз по 20 мл). Эфирный раствор промывают водой до нейтральной реакции на лакмус и сушат над сернистым натрием. После отгонки эфира из остатка перегонкой выделяют фторанилин.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
27 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Bergstrom, R. Wright et al., J. Organ. Chem., **1**, 170 (1936). ² F. Bergstrom, C. Horning, J. Organ. Chem., **11**, 334 (1946). ³ J. Roberts, C. Vaughan et al., J. Am. Chem. Soc., **78**, 611 (1956). ⁴ Амер. пат. 1729775, Z, **1930**, I, 2007; Амер. пат. 1935515, Z., **1934**, I, 1711. ⁵ Н. Н. Ворожцов-мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, **3**, 109 (1934). ⁶ Н. Н. Ворожцов-мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, **8**, 1106 (1938).

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. И. РОЗЕНГАРТ и З. Ф. КУЗНЕЦОВА

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА АКТИВНОСТЬ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ

Ранее ⁽¹⁾ нами было показано, что щелочные элементы являются промоторами алюмохромовых катализаторов в реакциях ароматизации циклогексана и дегидроциклизации *n*-гептана.

В настоящей работе мы наблюдали, что элементы второй группы периодической системы (за исключением ртути, добавление которой к катализатору не испытывалось) оказывают промотирующий эффект на реакцию ароматизации циклогексана. Этот эффект растет с увеличением атомного веса от бериллия к барии; выход бензола в присутствии образца катализатора, содержащего барий, составил около 88%, считая на исходный циклогексан (95% от теоретически возможного), что приблизительно на 18% превышает выход бензола в присутствии катализатора без промотора.

В реакции дегидроциклизации *n*-гептана промотирующий эффект элементов второй группы оказался более слабым, чем в реакции с циклогексаном, причем его обнаружили только щелочноземельные элементы. Добавка бериллия, магния и цинка практически не повлияла на активность катализатора, а добавка кадмия даже несколько снизила ее.

Экспериментальная часть

Способы очистки исходных углеводородов, аппаратура, методика проведения опытов и методы исследования катализаторов описаны в предыдущей работе ⁽¹⁾.

Исходные углеводороды обладали такими свойствами:

	Т. кип. (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. заст., °C
Циклогексан	80,7	1,4260	—	+6,4
<i>n</i> -Гептан	98,4	1,3878	0,6834	—

Для приготовления промотированных образцов один из препаратов алюмохромового катализатора, предварительно дважды прогретый в токе воздуха при 520°, был разделен на порции равного веса и объема. Каждая порция была пропитана водным раствором такого количества азотнокислой соли одного из металлов второй группы, чтобы после термической обработки состав промотированного катализатора в мол. % был следующим: 1,3 окиси металла второй группы, 14,8 окиси хрома и 83,9 окиси алюминия; образец катализатора, не содержащий добавок, пропитывался дистиллированной водой. Объем воды, взятой для пропитки, во всех случаях был одинаковым. Полное растворение навески азотнокислого бария произошло только при небольшом подогревании из-за его ограниченной растворимости. Все образцы сушились при 110—120° в течение 5 час.; в каталитическую трубку загружались 20 мл каждой порции, после чего они прогревались в токе воздуха до 520—530°.

Опыты с циклогексаном длительностью по четыре часа проводились по два раза с каждым образцом; после каждого опыта катализатор регенерировался. Температура 520°, объемная скорость 0,35 час⁻¹. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Ароматизация циклогексана.
Температура 520°; объемн.
скорость 0,35 час⁻¹

№ опыта	Добавка	№ катализатора	Выход, вес. %, считая на C ₆ H ₁₂		
			катализатора	ароматики	непродельных
1	Без добавки	1,4812	88,2	69,2	—
2	То же	1,4800	91,5	70,9	2,6
3	Be	1,4812	92,2	72,4	1,8
4	Be	1,4865	88,1	74,9	1,3
5	Mg	1,4790	87,1	66,6	1,8
6	Mg	1,4850	91,0	75,5	1,3
7	Ca	1,4855	89,8	74,1	0,9
8	Ca	1,4910	89,5	80,1	0,6
9	Sr	1,4730	93,0	64,4	1,5
10	Sr	1,4870	96,9	82,8	0,6
11	Ba	1,4850	91,1	75,6	1,1
12	Ba	1,4940	91,2	87,6	0,4
13	Zn	1,4730	92,9	67,3	2,2
14	Zn	1,4870	93,0	79,5	1,3
15	Cd	1,4748	92,5	66,1	1,9
16	Cd	1,4842	91,0	74,2	1,7

Таблица 2

Дегидроциклизация *n*-гептана.
Температура 530°; объемн.
скорость 0,35 час⁻¹

№ опыта	Добавка	№ катализатора	Выход, вес. %, считая на C ₆ H ₁₂		
			катализатора	ароматики	непродельных
17	Без добавки	1,4660	76,0	59,0	7,4
18	То же	1,4610	84,1	62,2	7,9
19	То же	1,4590	85,1	61,3	8,2
20	Be	1,4660	81,6	63,2	7,5
21	Be	1,4662	80,5	61,6	5,8
22	Mg	1,4585	81,2	58,0	7,9
23	Mg	1,4605	81,4	59,8	7,9
24	Ca	1,4665	84,2	65,7	6,3
25	Ca	1,4665	84,1	65,2	—
26	Sr	1,4670	84,6	66,4	4,8
27	Sr	1,4700	85,7	69,4	4,8
28	Ba	1,4650	87,0	67,0	6,3
29	Ba	1,4690	85,2	68,2	5,4
30	Zn	1,4590	81,8	56,2	8,6
31	Zn	1,4600	82,7	60,4	8,0
32	Cd	1,4550	82,2	56,3	—
33	Cd	1,4540	83,8	57,0	—

При рассмотрении данных табл. 1 следует отметить, что выход ароматики в первом из двух параллельных опытов с каждым из образцов, содержавших добавки, меньше чем во втором. Аналогичное явление наблюдалось нами и в случае алюмохромовых катализаторов, промотированных щелочными элементами (1, 2).

Поскольку алюмохромовый катализатор до нанесения добавок дважды прогревался при температуре 520°, трудно предположить, чтобы это явление было вызвано изменением поверхности и пористой структуры катализатора при нагревании в течение первого опыта. Скорее всего оно связано с взаимодействием между добавкой и остальными компонентами катализатора во время опыта и регенерации. Поэтому на рис. 1, построенном для сопоставления выходов ароматики в присутствии катализаторов с разными добавками, приведены выходы, полученные во вторых опытах с каждым из образцов, так как на результаты вторых опытов явления начального формирования катализаторов могли быть влиять в меньшей степени.

Как видно из табл. 1 и рис. 1, выход ароматики на образце, содержавшем бериллий, увеличился на 5%, на образце, содержавшем магний, — на 5,5, кальций — на 10, стронций — на 13, барий — на 17,6% по сравнению с выходами на непромотированном катализаторе. Почти одинаковые выходы, полученные на катализаторах, промотированных бериллием и магнием, быть может, объясняются ошибкой опыта, и при более точной методике

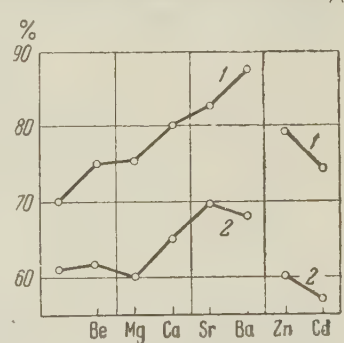


Рис. 1. Выходы ароматики из *n*-гептана и циклогексана в присутствии алюмохромовых катализаторов, промотированных металлами II группы: 1 — дегидрогенизация циклогексана, 2 — дегидроциклизация *n*-гептана

разница в них могла бы быть большей. Опыты с *n*-гептаном были проведены на образцах, подвергавшихся дважды регенерации после опытов с циклогексаном. Процесс формирования катализатора был закончен до опытов с *n*-гептаном, и поэтому полученные в них результаты для одного и того же образца промотированного катализатора имеют гораздо меньшее расхождение, чем в параллельных опытах с циклогексаном, и не превышают ошибки эксперимента (2—4%). Температура опытов 530°, объемная скорость 0,35 час⁻¹. Результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что все щелочноземельные элементы промотируют алюмохромовый катализатор в реакции дегидроциклизации *n*-гептана, но значительно слабее, чем при ароматизации циклогексана. Повышение выхода ароматики для образца, содержавшего кальций, составило всего около 4%, для образцов, содержавших стронций и барий, — 7—8%. Остальные элементы не оказали промотирующего действия.

Выходы непредельных при ароматизации циклогексана были незначительными и колебались от 0,4 до 2,6% (табл. 1). При дегидроциклизации *n*-гептана выход непредельных был больше и составлял 4,8—8,6% (табл. 2). Как правило, для обеих реакций выход непредельных снижался в тех опытах, в которых выход ароматики был больше. Возможную причину такого явления мы рассмотрели в нашей предыдущей работе (1).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

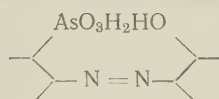
¹ Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, ДАН, 126, № 4, 787 (1959). ² М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, ДАН, 119, № 4, 716 (1958).

С. Б. САВВИН

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ И УРАНА С РЕАГЕНТОМ АРСЕНАЗО III

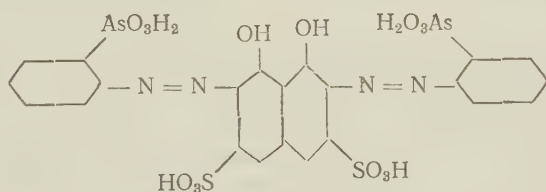
(Представлено академиком А. П. Виноградовым 22 IV 1959).

В литературе отмечается, что органические реагенты, имеющие в своем составе функционально-аналитические атомные группировки вида



обладают ценными аналитическими свойствами. Среди них предложенные В. И. Кузнецовым реагенты торон (2-фениларсоновая кислота-⟨1-азо-1⟩-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота) ⁽¹⁾, арсеназо I (2-фениларсоновая кислота-⟨1-азо-2⟩-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота) ⁽¹⁾ и арсеназо II (бифенил-4,4'-диарсоновая кислота-3,3'-бис[⟨-азо-2⟩-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]) ⁽²⁾, которые широко используются для фотометрического определения Th ⁽³⁻⁶⁾, U ⁽⁷⁾, Pu ⁽⁸⁾ и других элементов.

Нами был синтезирован реагент, 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-2,7-бис [⟨-азо-1⟩-2-фениларсоновая кислота, называемый здесь для краткости арсеназо III, который также включает в себя указанную группировку



Арсеназо III

При соответствующих pH реагент дает отчетливые контрастные реакции с Th, U^{IV}, U^{VI}, Σ TR, Be, Pb и некоторыми другими элементами. Переход окраски из розового (реагент) в изумрудно-зеленые и синие цвета.

Основной особенностью арсеназо III, отличающей его от ранее описанных реагентов, является способность образовывать с катионами элементов особенно прочные внутрикомплексные соединения, прочность которых на несколько порядков превосходит прочность комплексов, образуемых арсеназо I или арсеназо II. Благодаря этому определение элементов становится возможным в сильно-кислых растворах и без предварительного, обычно достаточно длительного отделения сульфатов, фосфатов, фторидов, оксалатов и других мешающих веществ.

Относительную прочность комплексов, образуемых арсеназо III и его аналогами, можно количественно характеризовать, используя «метод показателей прочности» — прием, описанный В. И. Кузнецовым ⁽²⁾. Показатель прочности (n) есть некоторая константа для системы реагент — элемент —

маскирующий комплексообразователь (при данном pH). Он находится чисто экспериментальным путем, а его величина (которая может быть в пределах от 1 до ∞) определяется соотношением прочности комплексов элемент — реагент и элемент — маскирующий комплексообразователь. При $n = 50$ —100 и больше прочность комплекса элемент — реагент значительно превышает прочность комплекса элемент — маскирующий комплексообразователь. В табл. 1 представлены показатели прочности для систем

Таблица 1

Сравнительная прочность комплексов арсеназо I и его аналогов с U^{VI} и Th

Комплексообразователь	Арсеназо I	Арсеназо II	Арсеназо III
KH_2PO_4	125*/250	250/300	$>1 \cdot 10^6$ $>1 \cdot 10^6$
KF	60/20	110/30	$>1 \cdot 10^6$ $1 \cdot 10^3$
$H_2C_2O_4$	$\sim 2/\sim 2$	4,5/ ~ 6	500 $2 \cdot 10^3$
Трилон Б	60/1	100/1	$\gg 1 \cdot 10^6$ $\sim 10^4$ — 10^5
Лимонная кислота	15/ ~ 2	30/ ~ 4	$\sim 5 \cdot 10^3$ $>1 \cdot 10^6$
Винная кислота	180/60	400/100	$>1 \cdot 10^7$ $>1 \cdot 10^7$

* Цифры над чертой для U^{VI} , под чертой — для Th.

комплексов благоприятно сказывается на увеличении чувствительности реакций. Так, для урана и тория чувствительность определения составляет 0,01—0,02 γ /мл. Оптимальная λ при определении урана — 655 м μ и тория — 660—690 м μ (имеет значение соотношение Th : реагент и pH раствора).

Окраска арсеназо III в щелочах, в конц. H_2SO_4 и изменение цветности при образовании комплексов с элементами хорошо согласуется с имеющимися взглядами (⁹). Неожиданной является окраска арсеназо III в кислых растворах. Так, известно, что бисдиазопроизводные хромотроповой кислоты в результате сопряжения обеих частей молекулы имеют более глубокие окраски: синие и фиолетовые. Удовлетворительным объяснением розовой окраски арсеназо III, как нам кажется, является следующее: арсоно-группа, расположенная в о-положении к азогруппе, создает значительные пространственные напряжения, благодаря чему плоскостное строение молекулы становится невозможным. Отсутствие копланарности приводит к тому, что цвет бисдиазосоединения не слишком отличается от цвета моноазосоединения. Стерические препятствия, создаваемые арсоно-группой, сказываются и на значительной трудности синтеза арсеназо III, если его проводить по схемам, обычно принятым при синтезе бисдиазопроизводных хромотроповой кислоты. Приводим примеры (схемы) определения тория и урана.

Определение тория. Максимальное развитие окраски комплекса Th-арсеназо III наблюдается в 4—10 N HCl. Это намного превышает оптимальную кислотность взаимодействия тория с арсеназо I или арсеназо II (рис. 2). Реакция избирательна: из обычно сопутствующих торию элемен-

арсеназо I, арсеназо II и арсеназо III с U^{VI} , Th и рядом комплексообразователей. Большие величины показателей прочности для систем с участием арсеназо III указывают на значительную прочность комплексов UO_2^{2+} и Th с этим реагентом.

Свойства арсеназо III. Арсеназо III представляет кристаллический темно-красный, почти черный порошок. Как в сухом виде, так и в виде растворов устойчив неограниченно долгое время. Раствор реагента в слабых кислотах розового цвета, в конц. H_2SO_4 зеленого и в щелочах синего.

Кривые светопоглощения арсеназо III и его комплексов с ураном и торием изображены на рис. 1. Резкий сдвиг кривых при комплексообразовании (углубление окраски) вместе с чрезвычайно высокой прочностью ком-

лишь Zr и Ti оказывают помехи. Но и их влияние может быть резко уменьшено введением в раствор щавелевой кислоты. Найдено, что при этом полностью устраняется влияние 30—50-кратных количеств Zr и 2—5-кратных количеств Ti. Незначительное маскирование самого тория учитывается введением поправок. На общий объем 25 мл рекомендуемые количества реагентов составляют: арсеназо III 0,2—0,4 мг, конц. HCl (~11,5 N) 8 мл,

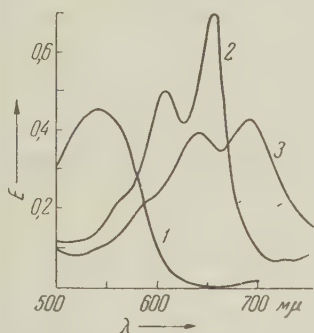


Рис. 1. Кривые светопоглощения $1,4 \cdot 10^{-5}$ M растворов арсеназо III с pH 2,0 (1) и комплексов UO_2^{2+} — арсеназо III с pH 1,5 (2) и Th — арсеназо III — 3,5 N HCl (3). Спектрофотометр СФ-4, кювета 10 мм

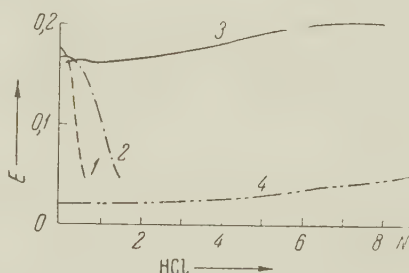


Рис. 2. Влияние pH на развитие окраски комплексов тория с реагентами 1 — арсеназо I, концентрация тория $1,2 \cdot 10^{-5}$ M, λ 650 мμ, 2 — арсеназо II, концентрация тория $1,2 \cdot 10^{-5}$ M, λ 600 мμ, 3 — арсеназо III, концентрация тория $0,4 \cdot 10^{-5}$ M, λ 665 мμ, 4 — раствор чистого арсеназо III. Концентрация реагентов $0,5 \cdot 10^{-4}$ M, спектрофотометр СФ-4, кювета 10 мм

$U_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 400—700 мг и Th 5—50 γ. Определение выполняется при 665 мμ. Сульфаты и 3000—5000-кратные количества фосфатов определению не мешают (рис. 3).

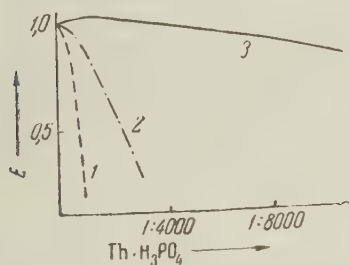


Рис. 3. Влияние фосфатов при определении тория с арсеназо I (1), арсеназо II (2) и арсеназо III (3). Условия оптимальные

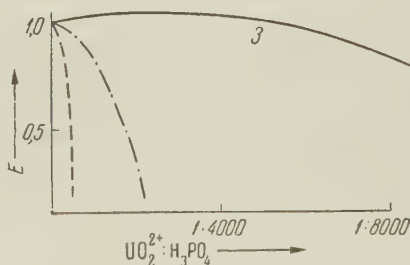


Рис. 4. Влияние фосфатов при определении урана с арсеназо I (1), арсеназо II (2) и арсеназо III (3). Условия оптимальные

Определение урана. Максимальное развитие окраски комплекса UO_2^{2+} — арсеназо III наблюдается при pH 1,7—2,5. Однако при определении урана в присутствии комплексообразователей (например, фосфатов) более удобным является pH 3,0, при котором влияние примесей меньше. Допустимое соотношение $UO_2^{2+} : H_3PO_4$ составляет 1:4000—6000 (рис. 4). Необходимое pH 3,0 удобно поддерживать, применяя буферную смесь из диоксохлоруксусной кислоты и ее соли. Определению U^{VI} должно предшествовать возможно более полное отделение его от Th, Zr, V, Al, Cr и Σ TR, которые мешают. При определении урана в 0,05 N HCl или в присутствии сульфосалициловой кислоты алюминий не влияет.

Предварительное восстановление урана до четырехвалентного состояния позволяет резко увеличить избирательность. Определение U^{VI} удобно выполнять в 5—6 *N* HCl в присутствии щавелевой кислоты для связывания Zr, Hf и Ti.

Прочие элементы, кроме Th, влияния не оказывают.

Синтез арсеназо III. Арсеназо III может быть получен сочетанием диазония *o*-аминофениларсоновой кислоты с хромотроповой кислотой. Сочетание до моноазосоединения проходит легко уже в слабо щелочной среде, тогда как для получения бисдиазосоединения (арсеназо III) требуется повышение щелочности до 15—25% по КОН. Но даже и в этом случае реакция протекает с небольшим выходом. Нами был использован способ повышения реакционной способности веществ путем образования хелатных комплексов с металлами⁽¹⁰⁾. Для этой цели использовался кальций, который вводился в виде окиси. При этом сразу создавалось рН, необходимое для реакции.

1,7 г (0,0078 моля) *o*-аминофениларсоновой кислоты растворяют в 20 мл воды и 2,5 мл конц. HCl. Охлаждают и диазотируют, добавляя 1,6—1,7 мл 5 *M* раствора NaNO₂. Диазораствор медленно, при хорошем размешивании вносят в охлажденный раствор 1,0 г (0,0031 моля) хромотроповой кислоты и 2,0 г CaO в 20 мл воды. Оставляют на ночь или на сутки. Кальций отделяют, осаждая его в виде гидроокиси добавлением NaOH. Фильтрат подкисляют по конго и выпавший арсеназо III отфильтровывают. Сырой продукт 3—4 раза перекристаллизовывают, растворяя его в воде и вновь осаждают добавлением NaCl. Выход приближается к стехиометрическому.

Приношу благодарность проф. В. И. Кузнецову за постоянные ценные советы и руководство.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
15 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Кузнецов, ДАН, **31**, 895 (1941). ² В. И. Кузнецов, Журн. аналит. хим., **14**, 7 (1959). ³ C. V. Banks, C. H. Byrd, Anal. Chem., **25**, 416 (1953). ⁴ J. Clinch, Analyt. chim. acta, **14**, 162 (1956). ⁵ F. S. Grimaldi, M. H. Fletcher, Anal. Chem., **28**, 812 (1956). ⁶ M. Ishibashi, S. Higashi, Japan Analyst, **5**, 135 (1956). ⁷ В. И. Кузнецов, Журн. аналит. хим., **13**, 220 (1958). ⁸ T. V. Nealy, P. E. Brown, Rept. Atomic Energy Res. Establ., NCR 1287 (1957). ⁹ В. И. Кузнецов, ЖОХ, **20**, 807, 816 (1950). ¹⁰ В. И. Кузнецов, ЖОХ, **26**, 3285 (1956).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Х. Я. ОРЛОВ и Я. М. ПАУШКИН

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СОСТАВА C_{15} — C_{18} НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Много исследований и технологических процессов известно по изомеризации низших *n*-парафинов C_4H_{10} , C_5H_{12} и C_6H_{14} .

Авторы ряд лет ведут исследования по изомеризации высших парафинов бензиновых и дизельных фракций состава C_{10} — C_{20} , что представляет значительный интерес, так как изопарафины имеют низкую темп. пл.—10—60°. По этому вопросу за последние годы появилось несколько кратких сообщений (^{1, 2, 3}). Изучение изомеризации высокомолекулярных парафинов усложняется значительным протеканием крекинга и других побочных реакций. Авторами найдены катализаторы и условия, которые дают возможность осуществлять изомеризацию с хорошим выходом практически без крекинга.

Экспериментальная часть

Изомеризация *n*-парафинов состава C_{15} — C_{18} изучалась на проточной установке под давлением 20 атм. Смесь *n*-парафинов и водорода, подаваемых определенной скоростью, нагревалась до 160—180° в сырьевом подогревателе, затем поступала в реактор, содержащий 250 мл измельченного катализатора (размер частиц 1—3 мм). Продукты реакции, пройдя холодильник, поступали в приемник высокого давления, откуда в конце опыта перекладывались в приемник низкого давления, а газы сбрасывались в атмосферу. Эксперименты проводились на промышленных катализаторах WS_2 , WS_2 —NiS— I_2O_3 , WS + алюмосиликат. Превращения различных углеводородов (в основном расщепление их) на этих катализаторах изучены, главным образом, применительно к условиям деструктивной гидрогенизации под высоким давлением (^{4, 5}), а о возможности изомеризации высокомолекулярных парафинов под низким давлением имеются лишь общие указания (⁶). В качестве сырья служила фракция *n*-парафиновых углеводородов состава C_{15} — C_{18} , которая обладала следующими свойствами:

Пределы кипения, °C при 760 мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Мол. вес	Темп. заст., °C
272—324	0,7792	1,4377	236	+18

Для торможения крекинга к исходным парафинам добавлялось 3% бензола. Тормозящее действие бензола (в количествах, не превышающих 3%) на реакцию крекинга нами было установлено ранее при изомеризации *n*-парафинов C_{12} — C_{16} в автоклаве в присутствии WS_2 . Основные результаты проведенных опытов даны в табл. 1 и 2. На катализаторе WS_2 были найдены оптимальные значения температуры реакции (380—400°) и скорости подачи сырья (1,5 л/л час). При этих условиях и молярном отношении водорода к парафинам 7,5 катализатор содержал около 30% изопарафинов, 26% непревращенных *n*-парафинов и 44% продуктов крекинга, в качестве которых принималась фракция катализата, выкипающая до 240°. С повышением моляр-

ного отношения водорода к парафинам от 7,5 до 15,8 содержание изопарaffинов в катализате увеличивалось до 35%, а выход продуктов крекинга пад до 30%. Дальнейшее повышение молярного отношения водорода к парафам до 22 тормозило как реакцию крекинга, так и реакцию изомеризацио чем свидетельствуют повышение пределов застывания изомеров и понижение выхода их (табл. 1 и 2 и рис. 1).

Т а б л и ц а

Изомеризация *n*-парафинов состава C_{15} — C_{18} в присутствии сульфидных катализаторов под давлением 20 атм

№ опыта	Катализатор	Температура, °C	Объемная скорость, л/л час	Молярное отношение H_2 /парафин	Выход жидких, вес. %	Состав катализата, вес. %		
						продукты крекинга (фракция до 240°)	непревращенные <i>n</i> -парафины	изопарафины
1	WS ₂	380	1,45	7,5	85,8	44	26,4	29,8
2	То же	390	1,54	8,6	80,0	39,7	30,7	29,8
3	То же	380	1,45	15,8	91,0	30,0	35,4	35,4
4	То же	390	1,64	22	88,0	11,0	65,8	23,8
5	WS ₂ — NiS — Al ₂ O ₃	384	1,50	9	94,0	12,4	56,8	30,8
6	То же	385	1,49	12,6	96,0	9,1	73,4	17,8
7	То же	400	1,55	12,4	97,0	8,2	65,1	26,8
8	То же	432	1,60	12,4	91,5	16,3	53,3	30,8
9	То же	450	1,56	11,9	95,0	23,2	41,9	34,8
10	WS ₂ +алюмосиликат	383	1,50	8,4	84,5	42,7	48,6	8,8

* Изопарафины выделялись 2-кратной обработкой карбамидом фракций катализата кипящих выше 240°.

Изомеризация на катализаторе WS₂— NiS— Al₂O₃ сопровождается значительно меньшим крекингом. Так, при одинаковых условиях (опыты 1 и 2) в присутствии WS₂— NiS— Al₂O₃ содержание продуктов крекинга

Т а б л и ц а 2

Свойства выделенных изопарафинов

№ опыта	Пределы кипения, °C при 760 мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес	Темп. начала крист., °C	Темп. заст., °C
1	250—315	1,4434	0,7894	218	—43	—64
2	242—315	1,4522	0,7995	210	—41	—65
3	240—320	1,4426	0,7841	220	—42	—64
4	242—315	1,4450	0,7898	220	—31	—48
5	238—306	1,4388	0,7862	232	—51	—72
6	250—316	1,4393	0,7885	232	—47	—60
7	238—312	1,4388	0,7865	233	—45	—60
8	240—314	1,4408	0,7918	226	—47	—67
9	238—310	1,4425	0,7928	228	—45	—66
10	242—310	1,4410	0,7712	223	—36	—64

катализате в 3,5 раза меньше, чем при применении катализатора WS₂. В случае WS₂— NiS— Al₂O₃ особенно наглядно видно торможение реакции изомеризации с повышением молярного отношения водорода к парафинам. Так, в условиях опытов 5 и 6 (385° и 1,5 л/л час) повышение молярного отношения от 9 до 12,6 снижало выход изомеров почти вдвое при практически одинаковых выходах продуктов крекинга (12,4 и 9,1% соответственно).

Слабая крекирующая способность катализатора WS₂— NiS— Al₂O₃ позволяет осуществлять реакцию изомеризации с хорошими выходами при более высоких температурах. Повышение температуры реакции от 385 до 450° при прочих равных условиях (опыты 6 и 9) привело к увеличению выхода изопарафинов почти в 2 раза (рис. 2), а содержание продуктов крекинга в заметной степени повысилось только при температурах выше 430°. Однако при равных выходах изопарафинов содержания продуктов крекинга были значительно ниже, чем в случае WS₂.

На катализаторе WS_2 + алюмосиликат при 383° , объемной скорости 8 л/л час и молярном отношении водорода к парафинам 8,4 было выделено около 8,7% изопарафинов, а содержание продуктов крекинга составляло 7%. Таким образом, этот катализатор проявил весьма слабую изомерирующую активность при значительном преобладании реакции крекинга. Изомеризация на различных сульфидных катализаторах происходит с образованием изомеров с одинаковой степенью разветвленности, что можно видеть по пределам застывания изомеров. Изопарафины опытов 1 и

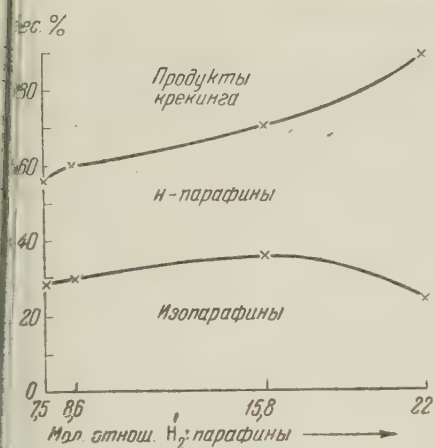


Рис. 1. Влияние молярного отношения водорода к парафинам на состав продуктов крекинга и изомеризации в присутствии WS_2

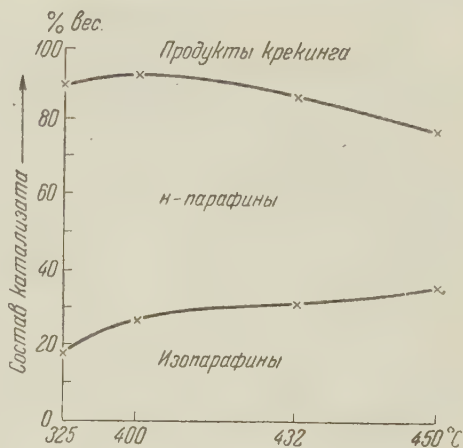


Рис. 2. Влияние температуры реакции на состав продуктов крекинга и изомеризации в присутствии $WS_2-NiS-Al_2O_3$

полученные при разных молярных отношениях водорода к парафинам, были разогнаны на колонне эффективностью 25 т. т. на ряд узких фракций, которые были охарактеризованы по инфракрасным спектрам (табл. 3).

Таблица 3

Физико-химические свойства узких фракций, выделенных из смесей изопарафинов опытов 1 и 4

Пределы кипения °С при 7 мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес	Данные и.-к.-спектров *	
				число CH_2 -групп	число CH_3 -групп в боковой цепи
Изопарафины опыта 1					
117—126	1,4420	0,7845	212	9	2
129—134	1,4405	0,7833	216	11	1
139—144	1,4427	0,7860	224	9,5	2
144—147	1,4418	0,7858	226	11,5	1
143—150	1,4435	0,7887	238	14	1
Изопарафины опыта 4					
131—135	1,4408	0,7833	207	12	1
138—143	1,4405	0,7860	222	12	1
143—147	1,4430	0,7860	238	12	1,5
147—150	1,4458	0,7913	235	12,5	1
150—155	1,4460	0,7923	227	13	1

* Исследования по инфракрасным спектрам проводились согласно описанному методу (?).

Из табл. 3 видно, что изомеризация на сульфидных катализаторах идет с образованием моно- и диметилзамещенных изомеров, причем в условиях торможения реакции изомеризации под влиянием высоких молярных отношений водорода к парафинам (опыт 4) идет образование, главным образом, монометилзамещенных изомеров.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
1 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Англ. пат. 634602 (1950); Chem. Abstr., **44**, 6615. Ам. пат. 2468746 (1949), Chem. Abstr., **43**, 5147. ² А. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Цедилин, М. П. Тетерина, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, № 5, 575. ³ F. Breime, H. J. Waterman, A. B. R. Weber, J. Inst. Petrol, **43**, 297 (1957). ⁴ M. Pier, Zs. Electrochem., **35**, 291 (1949); M. Pier, Brenstoff. Chem., **32**, 129 (1951). ⁵ В. А. Захаренко, Химия и технол. топлив и масел, № 6, 64 (1958). ⁶ Датск. пат. 8226 (1956); Chem. Abstr., **51**, 10044. ⁷ Ю. П. Егоров, А. А. Петров, Журн. ана. хим., **11**, в. 4, 483 (1956).

Я. С. БОБОВИЧ и В. В. ПЕРЕКАЛИН

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ЭТИЛЕНА И СТИРОЛА МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 23 IV 1959)

Строение непредельных нитросоединений, являющихся типичными соединениями с активными двойными связями, определяется преимущественно сопряжением нитрогруппы с кратной связью. Поэтому естественно возник вопрос об их месте среди других соединений с двойными связями, активированными электрофильными группами (нитрильной, карбонильной, карбоксильной, сульфоновой, фосфоновой). Для решения этой задачи нами был применен метод измерения интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния, систематически не привлекавшийся для сравнительной оценки состояния двойных связей, сопряженных с названными заместителями. При этом многие из производных этилена и стирола нами исследованы впервые. Сведения о методике измерений содержатся в (1).

Известно, что интенсивность линий комбинационного рассеяния непосредственно характеризует состояние электронного облака химической связи. Следовательно, интенсивность линий колебаний двойной связи и бензольного кольца находится в тесной зависимости от природы замещающих групп, длины сопряженной цепи и пространственного строения молекул *, отражая их участие в π -электронном взаимодействии.

В табл. 1 и 2 приведены частоты колебаний в см^{-1} и (в скобках) в произвольной единой шкале интенсивность колебаний двойной связи и бензольного кольца.

Как видно из данных табл. 1, коэффициент интенсивности $I_{\text{C}=\text{C}}$ линии колебания изолированной двойной связи имеет характеристическое значение 0,023 в соединении (I). Введение нитрогруппы в сопряженное положение оказывает на двойную связь существенное влияние, выражающееся в резком (приблизительно восьмикратном) усилении колебательной линии этой связи в (II). Заслуживает также внимания сильное активирующее влияние тройной связи в (III, IV). Последний факт неоднократно отмечался и другими авторами.

Сопряжение связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ также приводит к увеличению коэффициента $I_{\text{C}=\text{C}}$; надежно дифференцировать роль атома Н и функциональных групп CH_3 и OC_2H_5 в пределах точности измерений пока не представляется возможным **.

Совершенно неожиданно оказалось, что коэффициенты интенсивности $I_{\text{C}=\text{C}}$ в винилсульфоне (IV) и винилфосфоне (X) заметно ниже, чем в олефине с изолированной двойной связью (I). Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения об аналогичных наблюдениях. Низкие значения коэффициентов $I_{\text{C}=\text{C}}$ в (IV) и (X) остаются непонятными и с химической точки зрения. Действительно, сульфоновая группа, содержащая дважды

* Этот существенный вопрос в данном сообщении не затрагивается.

** Точные измерения в спектрах этих соединений, растворенных в ацетоне, затруднены частичным наложением линий колебания связей $\text{C}=\text{O}$.

положительно заряженный атом серы, оказывает значительное электрофильное воздействие на связанные с ней метиленовые группы и ароматические ядра в метиленсульфонах и ароматических сульфонпроизводных (2); менее выражено аналогичное влияние фосфонового остатка (3). Кроме того, соединения (IX) и (X), как и все другие соединения с активными двойными связями, реагируют с веществами с подвижными атомами водорода в метиленовых и метильных группах (4,5). Нужно, однако, иметь в виду, что интенсивность линий комбинационного рассеяния всегда отражает статический эффект сопряжения, тогда как в реакциях нуклеофильного присоединения, вероятно, проявляется динамический эффект.

Таблица 1

Соединение	Колебание связи C = C	Соединение	Колебание связи C=C
I $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1660 (0,023)	VIII $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1590 (0,023)
II $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH} = \text{CH} - \text{NO}_2$	1650 (0,187)	IX $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S} \begin{array}{l} \nearrow \text{C} \\ \searrow \text{O} \end{array} - \text{CH}_3$	1595 (0,020)
III $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3^*$	1590 (0,11)	X $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{P} = \text{O} \begin{array}{l} \searrow (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	1595 (0,015)
IV $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}^{**}$	1590 (0,044)	XI $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$	1640 (0,023)
V $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	1610 (0,040)	XII $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$	1630 (0,022)
VI $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$	1600 (0,036)	XIII $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$	1620 (0,030)
VII $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	1605 (0,030)	XIV $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$	1620 (0,057)

* Частота колебания тройной связи $\text{C} \equiv \text{C}$ равна 2235 см^{-1} ; $I_{\text{C} \equiv \text{C}} = 0,15$.

** Частота колебания тройной связи $\text{C} \equiv \text{N}$ равна 2225 см^{-1} ; $I_{\text{C} \equiv \text{N}} = 0,075$. В соединении CH_3CN аналогичные величины равны соответственно 2250 см^{-1} и 0,026.

В нитросоединениях с двойной связью и нитрогруппой, разделенными метиленовой группой, специфические свойства сопряженных нитроолефинов исчезают. Так, в нитроаллиле (XI) коэффициент интенсивности $I_{\text{C}=\text{C}}$ совпадает в точности с этой величиной в спектрах (I), (VIII) и (XII). По-видимому, в нитроаллиле (XI) метиленовая группа служит надежным «барьером», препятствующим взаимному влиянию нитрогруппы и двойной связи. Интересно, что частоты колебания в спектрах соединений (I, VIII, XI и XII) при этом варьируют существенным образом.
















Особняком стоят хлор- и бромаллилы (XIII и XIV). В этих соединениях, в отличие от нитроаллила (XI) и аллилового спирта (XII), метиленовая группа между атомами галогенов и двойной связью уже не является «барьером», стабилизирующим значение коэффициента $I_{\text{C}=\text{C}}$.

Можно было бы допустить, что в галогеналлилах колебание двойной связи перестает быть в достаточной степени характеристическим, вследствие чего в его интенсивность заметный вклад вносится движениями атомов с участием связи $\text{C} - \text{галоген}$. Этому предположению, однако, противоречит тот факт, что степени ковалентности связей $\text{C} - \text{Cl}$ и $\text{C} - \text{Br}$ разнятся всего лишь приблизительно на 4%, а интенсивности соответствующих линий — почти на 100%. Вернее, следует связать эффект со спецификой атомов галогенов. Ниже будет показано, что аналогичным образом ведет себя атом хлора и в ряду производных стирола.

То, что определяющая роль в усилении линии колебания двойной связи принадлежит именно атомам галогенов, вытекает также из сравнения их ковалентных радиусов. Согласно Полингу (6), ковалентные радиусы значительно растут от хлора к бром и йоду. Если к качественному описанию взаимного влияния двойной связи с атомами галогенов подойти с точки

гия квантовомеханической модели «потенциального ящика», то увеличение ковалентного радиуса брома в молекуле бромистого аллила должно соответствовать общему удлинению «ящика», влекущее за собой чрезвычайно сильное усиление линий комбинационного рассеяния (7). В то же время нужно заметить, что модель «потенциального ящика» позволяет не более, чем описывать явление. При этом остается открытым вопрос, чем вызвана специфика поведения атомов галогенов. Искать ответа на этот вопрос, очевидно, правильно в строении электронных оболочек рассматриваемых атомов.

Таблица 2

Соединение	Колебание связи C = C	Антисимметричное колебание бензоль- ного кольца
I  CH = CH ₂	1640 (0,42)	1610 (0,30)
II  CH = CH - NO ₂	1630 (4,3)	1600 (2,4)
III  CH = CH · SO ₂ · OCH ₃		1610 (1,3) *
IV  CH = CH · SO ₂ · Cl	1620 (3,3)	1590 (0,8)
V  CH = CH - C 		1580 (3,5) *
VI  CH = CH - C 	1620 (2,0)	1580 (1,0)
VII  CH = CH - C 		1615 (2,6) *
VIII  CH = CH - C ≡ N		1610 (2,0) *
IX  CH = CH - C 	1620 (1,0)	1570 (0,7)
X  CH = CH - P 		1600 (1,0—1,5) *

* Линии колебания связи C = C и бензольного кольца плохо или совсем не различаются. Дается их суммарная интенсивность.

Результаты измерения в спектрах производных стирола (табл. 2), в общем, находятся в соответствии с ожидаемым рядом, основанным на химических свойствах этих соединений. Наибольшему влиянию двойная связь C = C по-прежнему подвержена со стороны непосредственно к этим атомам присоединенной нитрогруппы.

Значительной интенсивностью отличается также линия колебания двойной связи в спектре сульфохлорпроизводного (IV). Сопоставление последнего соединения с сульфонметоксипроизводным (III) и стиролом (I) подтверждает наше предположение о специфической роли атома Cl. Сопряжение со связью C = O в данном ряду соединений оказывается заметно эффективнее, чем в ранее рассмотренных производных этилена. При этом наличие нитрогруппы несколько ослабляет эффект. Соединение с фосфоновой группой (X) по-прежнему занимает особое место; правда, в данном случае наличие этой группы не снижает коэффициент I_{C=C} в сравнении с его значением в спектре стирола (1).

Поступило
2 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

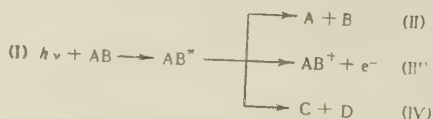
¹ Я. С. Бобович, В. В. Перекалин, ДАН, **121**, 1028 (1958). ² В. В. Перекалин, Сборн. памяти Л. Е. Порай-Кошица, Л., 1949, стр. 159. ³ А. Н. Пудовик, О. Н. Тришина, ЖОХ, **23**, 267 (1953). ⁴ W. Trus, E. Welliesch, Am. Chem. Soc., **74**, 2881 (1952). ⁵ W. Rapp, Lieb. Ann., **601**, 115 (1956). ⁶ Т. Паулинг, Природа химической связи, М., 1947. ⁷ М. В. Волькенштейн, М. Языкова, ДАН, **104**, 834 (1955).

В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ПРОЦЕССОВ ТИПА ОБРАТНОЙ СПОНТАННОЙ ПРЕДИССОЦИИАЦИИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 IV 1959)

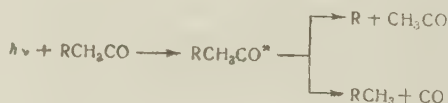
При анализе возможной роли квантовых эффектов в кинетике химических реакций основное внимание чаще всего уделяется туннельным переходам сквозь активационные барьеры (см., например, (1,2)). Между тем, безусловный интерес представляет также рассмотрение квантовых эффектов в безбарьерных переходах, связанных с возбуждением дискретных энергетических уровней. Примером таких переходов являются фотохимические процессы спонтанной предиссоциации типа



иллюстрируемые рис. 1 (на котором для наглядности показано больше E_0 — порядка D , тогда как специфика рассматриваемого случая проявляется особенно ярко при достаточно малых E_0 — порядка kT).

Подобные процессы достаточно широко распространены; например, к типу спонтанной предиссоциации идут фотолизы анилина, многих алкиллогенидов, альдегидов, кетонов, спиртов. Известны и такие примеры, когда

возможно несколько направлений подобного фотолиза (рис. 1, AB^* в приведенной схеме), например



Ясно, что через промежуточное возбужденное состояние AB^* могут идти все процессы взаимного превращения (I), (II), (III) и (IV) — как обратная спонтанная предиссоциация (процесс с испусканием света с определенной длиной волны), так и разные варианты рекомбинации радикалов и ионов (в последнем случае мы не учитываем кулоновского взаимодействия, т. е. рассматриваем не чисто ионную, но ионно-радикальную или электронно-радикальную рекомбинацию).

Ясно, что каждому направлению спонтанной предиссоциации, поскольку она происходит через определенное промежуточное возбужденное состояние, отвечает определенная кинетическая энергия продуктов реакции. Ясно также, что при столкновении продуктов реакции (например, $A + B$), обладающих такой соответствующей данному уровню возбуждения AB^* кинетической энергией, могут реализоваться любые процес-

па обратной спонтанной преддиссоциации — как процессы с испусканием света с определенной длины волны, так и другие, идущие через то же промежуточное состояние.

Взаимное возмущающее действие потенциальных кривых притяжения и отталкивания приводит к тому, что вместо точки пересечения этих кривых возникает преддиссоциационная щель эффективной шириной Γ , заштрихованная на рис. 1. Зависимость вероятности спонтанной преддиссоциации (равной как и обратных ей процессов) от энергии системы в пределах преддиссоциационной щели (если приблизительно описывается известной формулой Ландау — Зинера. Коль скоро, однако, $\Gamma \ll kT$, можно просто положить, что эта вероятность постоянна в пределах всей щели и равна нулю за ее пределами.

Как известно, время жизни возбужденного преддиссоциационного состояния лежит в пределах между вращательным (10^{-11} сек.) и колебательным (10^{-13} сек.) периодами, что отвечает $10^{-16} < \Gamma < 10^{-14}$ эрг. При пересечении кривых, относящихся к состояниям с различными значениями результирующего спина, эффективная ширина щели Γ еще меньше и составляет $10^{-15} - 10^{-17}$ эрг.

Таким образом, условие $\Gamma \ll kT$ не только почти всегда выполняется для комнатной или более высокой температуры, но зачастую справедливо и для гораздо более низких температур.

Итак, будем считать, что в пределах преддиссоциационной щели сечение любого i -го процесса, идущего через возбужденное состояние AB^* , постоянно и равно $\sigma_i = \sigma_0 \frac{\Gamma_i}{\Gamma}$, где Γ_i — парциальная ширина относительно данного процесса, σ_0 — геометрическое сечение взаимодействия.

Температурная зависимость константы скорости таких процессов определяется видом «преддиссоциационного резонанса» и характером распределения взаимодействующих частиц по энергиям.

При максвелловском распределении реагирующих частиц по скоростям их относительного движения константа скорости процесса $A + B \rightarrow AB^* \rightarrow C + D$ получается в результате интегрирования:

$$Z_{AB}^{CD} = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2}{\mu}} \int_0^\infty \sigma_0 \frac{\Gamma_i}{\Gamma} E e^{-E/kT} dE, \quad (1)$$

где E — энергии относительного движения A и B ; E_0 — значение E , отвечающее уровню AB^* ; μ — приведенная масса AB .

Для получения Z_{AB}^{CD} в общем виде необходимо знать характер энергетической зависимости σ_0 и Γ_i/Γ . В двух частных случаях задача существенно упрощается. При $\sigma_0 \Gamma_i/\Gamma = \sigma_i = \text{const}$ (т. е. в случае бесконечно широкой щели)

$$Z_{AB}^{CD} \sim 2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}} \sigma_i \text{ см}^2/\text{сек}, \quad (2)$$

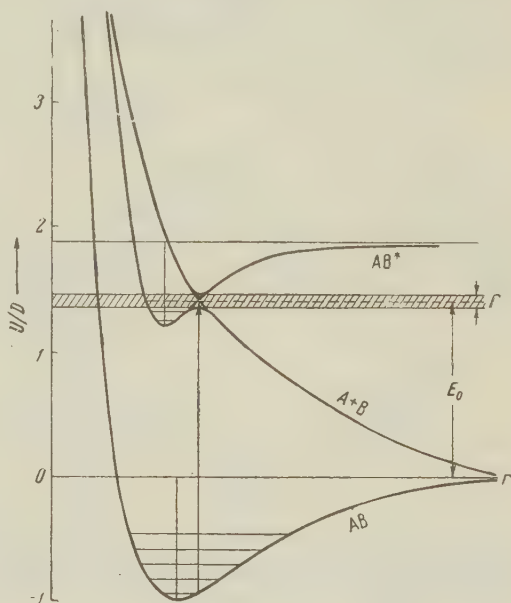


Рис. 1

что в $\Gamma_i \Gamma_i$ раз меньше обычной константы двойных соударений, не требующих энергии активации.

В наиболее существенном и своеобразном случае узкой (по сравнению с kT) щели (1) с хорошим приближением сводится к

$$Z_{AB}^{CD} = \left(\frac{2\pi}{\pi k T^{3/2}} \right) \sqrt{\frac{2}{\mu}} \sigma_i \Gamma E_0 e^{-E_0/kT}. \quad (3)$$

Очевидно, что наличие достаточно узкой преддиссоциационной щели приводит к весьма специфическому характеру температурной зависимости скорости процесса типа

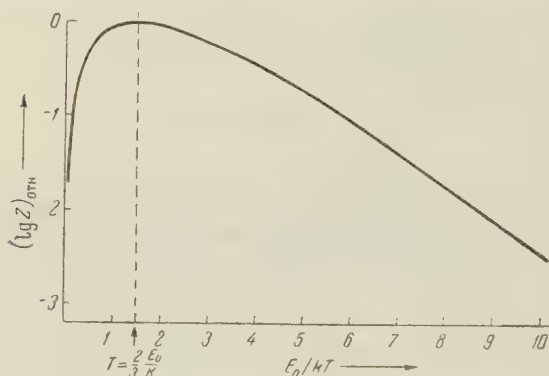


Рис. 2

сти скорости процесса типа обратной спонтанной преддиссоциации — скорости оказывается максимальной при температуре $T_m = \frac{2}{3} \frac{E_0}{k}$, и нормальный (положительный) температурный коэффициент наблюдается лишь в области $T < T_m$ (рис. 2), в которой, таким образом, выполняется закон Аррениуса.

При более высоких температурах ($T > T_m$) имеет место отрицательный

температурный коэффициент, и скорость реакции убывает с ростом температуры, в пределе больших T как $Z_{AB}^{CD} \sim T^{-1/2}$.

Максимальное значение константы скорости реакции

$$(Z_{AB}^{CD})_m = \sqrt{\frac{18}{\pi \mu k T_m}} \sigma_i \Gamma e^{-1/2}, \quad (4)$$

что в $\frac{2}{3} \frac{k T_m}{\Gamma_i} e^{1/2} = \frac{E_0}{\Gamma_i} e^{1/2}$ раз меньше обычной константы двойных соударений,

не требующих энергии активации. Ясно, что при наличии в обычных процессах даже небольшой энергии активации они всегда оказываются при достаточно низких температурах менее вероятными, чем рассмотренные выше процессы типа обратной преддиссоциации.

С процессами типа обратной спонтанной преддиссоциации может быть в частности, связано наличие свечения, сопровождающего протекание многих химических реакций (см., например, ⁽³⁾), в том числе и при низких температурах. С этой точки зрения представляет существенный интерес исследование спектра такого свечения для выяснения того, является ли оно лишь сплошным (рекомбинационным) или содержит дискретные линии (полосы).

Кроме того, было бы интересно исследовать зависимость выхода такого свечения от энергии бомбардирующих ионов или электронов, начиная с тепловой области.

Автор выражает благодарность Н. Д. Соколову и Е. Е. Никитину за обсуждение этой работы.

Физический институт им. А. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
23 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. (A), **139**, 466 (1938); **148**, 241 (1935); **158**, 128 (1937).
² В. И. Гольданский, ДАН, **124**, № 6 (1959). ³ Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпунин, В. Я. Шляпнотх, Н. М. Эмануэль, ДАН, **124**, № (1959).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ДРЕМИН и П. Ф. ПОХИЛ

ШИРИНА ЗОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ ТРОТИЛА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 IV 1959)

В общепринятой картине структуры устойчивой плоской детонационной волны (д. в.), которая впервые была предложена Зельдовичем (1), предполагается, что волна состоит из ударного фронта, за которым следует зона химической реакции, заканчивающаяся в плоскости Чепмена — Жуге (рис. 1). В настоящей работе приводятся предварительные результаты экспериментального измерения ширины a зоны химической реакции д. в. тротила различной начальной плотности. Метод измерения аналогичен методу, изложенному в работе (2). Профиль ударной волны в металле определяется измерением первоначальной скорости движения свободной поверхности W металлических пластинок различной толщины l . (Предполагается, что ударная адиабата металла известна.)

Как было установлено (3, 4) $W = 2 U_M$ (U_M — массовая скорость в металле). Измерение W проводилось при помощи электроконтактных датчиков, сигналы от которых фиксировались осциллографом ОК-15М. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 2. В работе использовался тротил, размолотый и просеянный через сито с 20 отверстиями на линейный сантиметр. Размеры зарядов: высота вместе с взрывной линзой, формирующей плоский фронт, 85 мм; диаметр 40 мм.

На каждой толщине пластинок было проведено в среднем по 5—10 опытов. На пластинках 3 мм и толще средняя относительная ошибка измерения 1,0—1,5 %, а на пластинках толщиной несколько десятых миллиметра 4,0—5,0 %.

Зная профиль ударной волны в металле и скорость детонации D , рассчитываем a :

$$a = b \frac{D}{D_2} \frac{U_1 + C - D_2}{U_1 + C_1 - \alpha D} (1 - \alpha), \quad (1)$$

где D_2 — средняя скорость ударной волны в металле в области влияния химика; U_1 и C_1 — массовая скорость и скорость звука в металле на глубине b , $\alpha = U_2/D$, где U_2 — средняя массовая скорость металла в области влияния химика. D_2 и C_1 определяются по известным значениям W и ударной адиабате металла.

Вычисление суммарной ошибки дает значение ~ 20 —30 %. Следует считать, что полученные результаты верны с этой точностью.

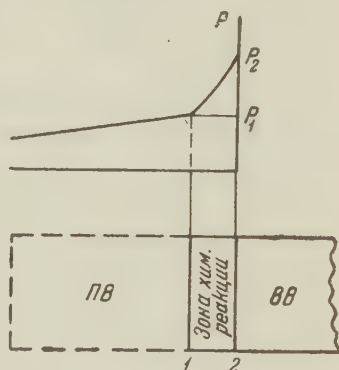


Рис. 1. Профиль давления в плоской детонационной волне. в.в. — взрывчатое вещество; п.в. — продукты взрыва. 1 — плоскость Чепмена — Жуге; 2 — ударный фронт д.в.

P_0 , г/см ³	Металл	b , мм	W_b , км/сек	\tilde{W} , км/сек	L , мм W , км/сек	1,92	1,34	0,74	0,58	0,48	0,30	0,20	0,43
1,55	Cu	0,62	1,37	1,67	5,00 L	2,74	1,36	1,37	1,39	0,48	0,30	0,20	0,43
1,55	Al	1,26	2,56	2,91	8,00 W	5,97	1,46	1,00	0,77	0,49	0,28	1,80	1,91
1,55	Mg	1,50	3,35	3,74	2,28 L	2,39	2,54	2,69	2,80	2,99	3,14	3,28	
1,59	Al	1,30	2,60	3,11	5,00 W	3,00	1,50	1,20	0,73	0,69	0,49	0,24	
1,45	Al	1,80	2,26	2,83	3,30 L	3,32	3,44	3,72	3,72	3,91	3,91	4,09	0,26
1,30	Al	2,24	1,92	2,40	2,48 W	2,55	2,72	2,64	2,84	3,06	3,16	3,56	3,28
1,00	Mg	4,00	1,70	2,15	8,00 L	4,97	2,96	1,43	1,20	1,12	0,60	0,42	
					2,03 W	2,17	2,27	2,37	2,46	2,51	2,60	3,10	
					8,00 L	6,00	4,98	2,89	2,00	1,88	1,34	1,10	0,60
					10,00 W	4,80	1,86	1,90	1,97	1,99	2,20	2,30	2,67
					1,59 W	7,00	4,00	3,50	3,00	2,06	1,50	0,94	0,42
						1,62	1,70	1,77	1,83	2,01	2,19	2,47	2,71

Знание зависимости $W=f(L)$ позволяет кроме a рассчитать давление P и массовую скорость U в зоне химической реакции падающей д. в. Этот расчет проводится в акустическом приближении (2).

$$P = \frac{P_M}{2} \left(1 + \frac{\rho_0 D}{\rho_{0M} D_M} \right). \quad (2)$$

Здесь P — давление; ρ_0 — начальная плотность и D — скорость ударной волны (для в.в. эта скорость равна скорости детонации). Индекс M относится к металлу. Исходя из закона сохранения импульса и уравнения (2), получим выражение для массовой скорости U :

$$U = \frac{U_M}{2} \left(1 + \frac{\rho_{0M} D_M}{\rho_0 D} \right). \quad (3)$$

Ударная адиабата магния с начальной плотностью $\rho_{0Mg} = 1,72$ г/см³ имеет вид:

$$D_{Mg} = (4,78 + 1,16U_{Mg}) \text{ км/сек} \quad (4)$$

и справедлива в интервале давлений от 60 до 400 тыс. атм. Ударная адиабата меди с начальной плотностью $\rho_{0Cu} = 8,93$ г/см³ имеет вид:

$$D_{Cu} = (3,64 + 1,96U_{Cu}) \text{ км/сек} \quad (5)$$

и справедлива в интервале давлений от 170 до 520 тыс. атм. Ударная адиабата алюминия с начальной плотностью $\rho_{0Al} = 2,70$ г/см³ заимствована в работе (5):

$$D_{Al} = 5,190 + 20,77 \lg \left(\frac{2U_{Al} + 10,895}{10,895} \right). \quad (6)$$

На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, были рассчитаны параметры д. в. в точке Жуге (P , U) и a .

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

D , км/сек	U , км/сек	$P \cdot 10^3$, бар	Металл	a , мм	ρ_0 , г/см ³	D , км/сек	U , км/сек	$P \cdot 10^3$, бар	Металл	a , мм
6,81	1,77	187	Al	0,13	1,45	6,48	1,66	156	Al	0,19
6,81	1,78	180	Al	0,18	1,30	5,90	1,58	123	Al	0,21
6,81	1,74	185	Mg	0,21	1,00	5,16	1,30	64	Mg	0,32
6,94	1,76	194	Al	0,17						

При расчете a не учитывалась отраженная ударная волна. Влияние этой отраженной волны было исследовано применением для определения a металлов с различной динамической жесткостью. В табл. 3 приведены данные тротила начальной плотности $\rho_0 = 1,55$ г/см³.

Таблица 3

Металл	a , мм	$\rho_0 D \cdot 10^3$, г/см ² ·сек	$\rho_0 M \cdot 10^3$, г/см ² ·сек	$\frac{a_0 - a}{a_0}$, %	$\frac{\rho_0 M D - \rho_0 D}{\rho_0 D}$, %
Mg	0,21	1,06	1,20	4,5	13,2
Al	0,18	1,06	1,92	18,2	81,0
Cu	0,13	1,06	4,72	41,0	345,0

В третьем столбце таблицы помещена динамическая жесткость в. в., четвертом — средняя динамическая жесткость металла в области влияния тротила.

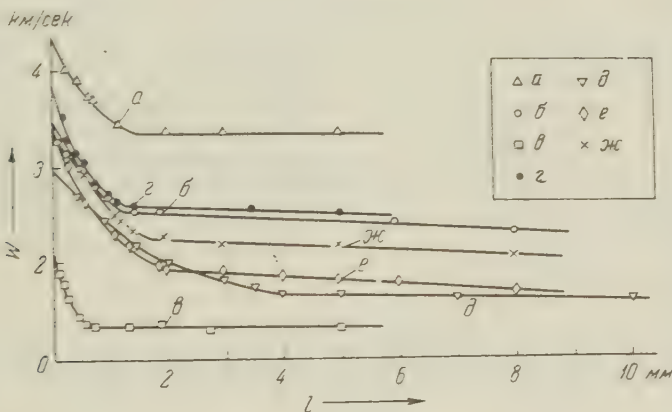


Рис. 2. Зависимость скорости свободной поверхности W от толщины металлической пластинки для тротила различной начальной плотности: a — 1,55 г/см³ (магнелиевые пластинки); b — 1,55 г/см³ (Al); v — 1,55 г/см³ (Cu); z — 1,0 г/см³ (Mg); d — 1,30 г/см³ (Al); $ж$ — 1,45 г/см³ (Al); $з$ — 1,59 г/см³ (Al)

Используя данные, приведенные в табл. 3, можно построить зависимость

$$a = f \left(\frac{\rho_{0M} D_M - \rho_0 D}{\rho_0 D} \right).$$

Сградулируя эту зависимость до нуля, получим значение a_0 (0,22 мм) в условиях невозмущенной детонации. Используя полученное таким образом значение a_0 , построим зависимость

которая изображена графически на рис. 3.

Металл	ρ_0 , г/см ³	a	$\rho_0 D \cdot 10^6$, г/см ² ·сек	$\rho_0 M D_M \cdot 10^6$, г/см ² ·сек	$\frac{\rho_0 M D_M - \rho_0 D}{\rho_0 D}$, %	$\frac{a_0 - a}{a_0}$, %	a_0	$\tau \cdot 10^{-6}$, сек
Mg	1,00	0,32	0,51	1,04	104	22	0,41	0,12
Al	1,30	0,21	0,78	1,87	140	26	0,28	0,07
Al	1,45	0,19	0,91	1,93	112	23	0,25	0,06
Al	1,59	0,17	1,10	1,98	80	18,5	0,21	0,05

Полагая, что эта зависимость остается справедливой для других плотностей тротила, можно определить a_0 для тротила всех плотностей.

Полученные данные приведены в табл. 4 и изображены на графике рис. 4.

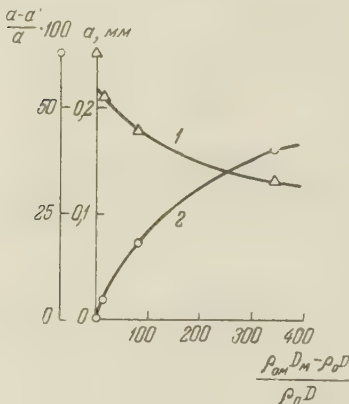


Рис. 3. 1 — зависимость $a = f\left(\frac{\rho_0 M D_M - \rho_0 D}{\rho_0 D}\right)$, 2 — зависимость $\frac{a_0 - a}{a} = \varphi\left(\frac{\rho_0 M D_M - \rho_0 D}{\rho_0 D}\right)$

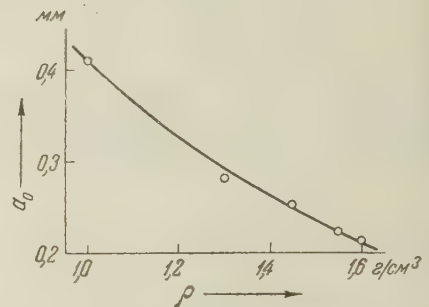


Рис. 4. Зависимость ширины зоны химической реакции детонационной волны тротила от его начальной плотности

Значения времени реакции τ в д. в. вычислены по формуле:

$$\tau = \frac{a_0}{D - \bar{U}},$$

где \bar{U} — средняя массовая скорость в химике д. в., которая вычисляется по формуле (3).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
31 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, № 10, 542 (1940). ² R. E. Duff, E. Houston, J. Chem. Phys., 23, № 7 (1956). ³ J. M. Walsh, R. H. Christian, Phys. Rev., 97, № 6 (1955). ⁴ Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников и др. ЖЭТФ, 34, в. 4 (1958). ⁵ J. M. Walsh, Rice, J. Chem. Phys., 26, № 4 (1957).

В. Р. ЛИНДЕ

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ШПИНЕЛЕЙ CoMn_2O_4 , MnCo_2O_4 И ОКИСЛОВ Mn_3O_4 И Co_3O_4

(Представлено академиком М. М. Дубининым 7 IV 1959)

Имеется значительное число бинарных окислов с общей формулой $\text{X}_m\text{Y}_n\text{O}_p$ (где X и Y — катионы металла или металлов), принадлежащих к структурному типу шпинели, который позволяет в широких пределах изменять число и валентность металлических катионов в октаэдрических и тетраэдрических местах, т. е. заменять катионы одного металла катионами другого или перераспределять между обоими видами мест катионы одного металла с разными зарядами (¹⁻³).

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению у шпинелей электрических и магнитных свойств (которые можно широко варьировать) и широкому практическому применению отдельных соединений этого типа, в литературе имеется очень мало данных об адсорбционных свойствах шпинелей и специфике их каталитического действия (⁴⁻⁸).

Целью данной работы являлось обследование адсорбционных свойств окислов — Mn_3O_4 и Co_3O_4 , а также прямой — CoMn_2O_4 и обратной — MnCo_2O_4 кобальто-марганцевых шпинелей.

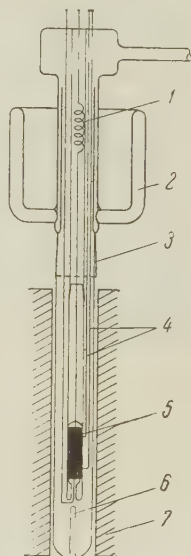


Рис. 1. Ячейка для измерения электропроводности образцов адсорбентов: 1 — электрод, загнутый в пружину, 2 — дьюаровский сосуд, 3 — шлиф, 4 — клеммы для подсоединения зондов образца, 5 — образец, 6 — чехол для термопары, 7 — нагреватель

Адсорбционные измерения проводились в статической установке при давлениях, не превышающих 1 мм рт. столба. Измерения электрических сопротивлений образцов производились в кварцевой ячейке (рис. 1) методом зондов на постоянном токе в интервале температур $20^\circ - 600^\circ$. Для электрических и адсорбционных измерений, а также для определения величин удельной поверхности порошки адсорбентов прессовались в таблетки размером $25 \times 8 \times 8$ мм. В таблетки на расстоянии 14 мм друг от друга впрессовывались зонды из молибденовой проволоки диаметром 0,5 мм.

Величины удельных поверхностей адсорбентов определялись по методу БЭТ из равновесных изотерм сорбции криптона при температуре жидкого азота (^{9,10}).

Применявшиеся в опытах образцы имели следующие величины удельных поверхностей:

Образец	Mn_3O_4	CoMn_2O_4	MnCo_2O_4	Co_3O_4
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	0,40	1,20	23,0	1,5

1) Mn_3O_4 и Co_3O_4 готовились разложением «химически чистых» азотнокислых солей в атмосфере воздуха при высоких температурах (^{11,12}); 2) шпинели $MnCo_2O_4$ и $CoMn_2O_4$ синтезировались:

а) разложением азотнокислых солей, взятых в надлежащих соотношениях, при высоких температурах с последующим спеканием образовавшихся

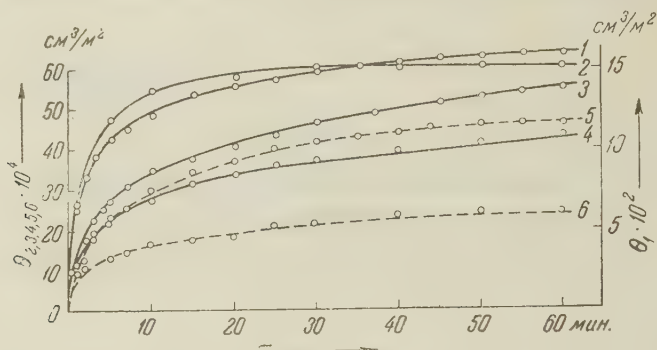


Рис. 2. Кинетические изотермы хемосорбции кислорода (1—4) и пропилена (5, 6) при 200°. 1 — Co_3O_4 , 2 — Mn_3O_4 , 3 — $MnCo_2O_4$, 4 — $CoMn_2O_4$, 5 — $MnCo_2O_4$, 6 — $CoMnO_4$

ся окислов в течение нескольких часов; б) прокаливанием совместно осажженных гидроокисей марганца и кобальта (¹³).

Удельная поверхность образцов зависит от температуры прокалики окислов.

Так, для шпинели $CoMn_2O_4$ отмечена следующая зависимость удельной поверхности от температуры прокалики:

Температура прокалики, °C	800	1000	1200
Удельная поверхность в м²/г	1,20	0,58	0,26

Образование соответствующей структуры контролировалось рентгенографически. Все величины адсорбции θ отнесены к единице поверхности БЭТ (1 м²)

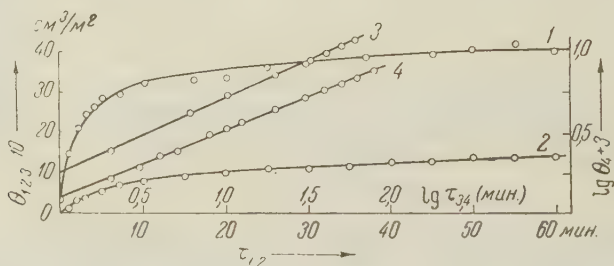


Рис. 3. Первичная (1) и вторичная (2) изотермы хемосорбции кислорода на $MnCo_2O_4$ при 100° и закон хемосорбции кислорода на $CoMn_2O_4$ (3) и на $MnCo_2O_4$ (4).

Сорбция кислорода. Кинетические изотермы хемосорбции кислорода на шпинелях и окислах при 200° представлены на рис. 2. Наибольшие величины заполнения получены для Co_3O_4 (приблизительно на 2 порядка выше, чем для других адсорбентов). Наиболее слабыми сорбционными свойствами обладает прямая шпинель.

Хемосорбция кислорода на шпинелях необратима. Имеется значительная часть прочно связанного кислорода, не удаляемого продолжительной откачкой при температуре сорбции (рис. 3). Для выяснения кинетического закона сорбции кислорода на шпинелях были сняты изотермы при мало

меняющемся давлении ($\Delta p < 0,1 P_{\text{нач}}$); интервал времени измерения составлял 3,5 порядка. Как видно из рис. 3, сорбция кислорода на обратной шпинели подчиняется билогарифмическому закону ($\lg \theta - \lg \tau$), на прямой шпинели — полулогарифмическому.

Для сорбции кислорода на окислах Co_3O_4 и Mn_3O_4 лучше выполняется полулогарифмический закон. Наличие билогарифмического закона свидетельствует об экспоненциальном распределении энергий активации хемосорбции для неоднородной поверхности и о равномерном распределении для прямой полулогарифмического закона (¹⁴). На других шпинелях (MgCr_2O_4) также наблюдалось наличие билогарифмического закона при хемо-сорбции кислорода (⁴).

Сорбция пропилена. Сорбция пропилена изучалась на всех четырех адсорбентах до температуры 200° . Изотермы сорбции пропилена на MnCo_2O_4 и CoMn_2O_4 представлены на рис. 2. Как и в случае кислорода, лучшим адсорбентом для пропилена является обратная шпинель. Сорбция пропилена на обоих шпинелях про-

являет по полулогарифмическому закону, т. е. при хемосорбции пропилена на шпинелях также проявляется неоднородность поверхности адсорбента. При хемосорбции на обратной шпинели отмечено наличие значительной части прочно связанного пропилена.

На окислах Mn_3O_4 и Co_3O_4 вплоть до 200° не отмечено хемосорбции пропилена, равно как и окисления за счет кислорода решетки окисла.

Сорбция CO и CO_2 . Заметная хемосорбция окиси и двуокиси углерода отсутствует на прямой шпинели CoMn_2O_4 до 200° . На обратной шпинели сорбности хемосорбции окиси углерода и заполнения близки к наблюдаемым для кислорода. Заполнения при хемосорбции CO_2 на обратной шпинели составляют за соответствующие интервалы времени около 30% заполнений, наблюдаемых при хемосорбции кислорода.

Для обеих шпинелей в вакууме и аргоне была измерена зависимость электропроводности от температуры. Величины удельных электропроводностей шпинелей при 20° равны:

$$\sigma \text{ MnCo}_2\text{O}_4 = 1.5 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\sigma \text{ CoMn}_2\text{O}_4 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

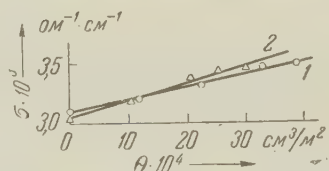


Рис. 4. Изменение электропроводности MnCo_2O_4 при хемосорбции кислорода (1) и окиси углерода (2) при 100°

соответственно, энергии активации электропроводности составляют 8 эв и 1,1 эв, что согласуется с литературными данными (¹³). Зависимость электропроводности от температуры в области температур $20^\circ - 600^\circ$ в координатах $\lg \sigma - 1/T$ — линейная без излома. По знаку термоэлектровизирующей силы образцы обеих шпинелей оказались полупроводниками с отрицательной проводимостью. Измерение зависимости электропроводности от хемосорбции кислорода и окиси углерода показало, что при 100° хемосорбция как кислорода, так и окиси углерода вызвала увеличение проводимости обратной шпинели (рис. 4), что соответствует отрицательному заряду поверхности. Этот неожиданный результат был подтвержден измерениями Э. Х. Еникеева, выполненными в нашей лаборатории методом абрирующего конденсатора. Одинаковое влияние хемосорбции донорного и акцепторного газа на объемные (электропроводность) и поверхностные (заряд поверхности) электрические свойства говорит о сложной связи между процессом хемосорбции и электрическими свойствами шпинелей.

Автор считает приятным долгом выразить признательность Л. Я. Марголис и члену-корреспонденту АН СССР С. З. Рогинскому за ценные указания при выполнении работы и М. Я. Кушнереву за рентгеноструктурные измерения.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
3 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. J. Verwey, E. L. Heilmann, J. Chem. Phys., **15**, 174 (1947).
² J. B. Goodenough, A. Loeb, Phys. Rev., **98**, № 2, 391 (1955). ³ Т. Бартош, Е. Росняк, Zs. Kristallogr., **82**, 325 (1932). ⁴ Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, № 3, 262. ⁵ Л. Я. Марголис, Диссертация, Инст. физ. хим. АН СССР, 1945. ⁶ Т. Кван, J. Fuita, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **2**, № 110 (1953). ⁷ A. Beljansky, J. Derogn, I. Haber, Nature, **179**, 4561 (1957).
⁸ G. M. Schwab, E. Roth et al., Сб. Structure and Properties of Solid Surfaces, 1953, p. 465. ⁹ J. Haul, Angew. Chem., № 7, 238 (1956). ¹⁰ R. A. Beeb, I. B. V. Skwith, J. M. Honig J. Am. Chem. Soc., **67**, 1554 (1945). ¹¹ Е. Я. Роде, Монография, Кислородные соединения марганца, Изд. АН СССР, 1952. ¹² Е. Я. Роде, Журн. неорг. хим., **1**, № 6, 1430 (1956). ¹³ Б. Т. Коломиец, И. Т. Шефтель, Е. В. Курлина, ЖТФ, **27**, в. 1, 51 (1957). ¹⁴ С. З. Рогинский, Н. П. Кейер, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, № 6, 571.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. МАЛКИН и В. В. ПОКИДЫШЕВ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 24 IV 1959)

Известно (¹⁻⁶), что в силикатных расплавах, содержащих окислы щелочных и щелочноземельных металлов, электричество переносится только ионами этих металлов. При этом подвижность катионов щелочных металлов превосходит подвижность катионов щелочноземельных металлов. Для выяснения связи между радиусами катионов и их относительной подвижностью представляется интересным сопоставление подвижностей катионов различных щелочных металлов в силикатных расплавах.

С этой целью в настоящей работе проводилось измерение чисел переноса катионов в трехкомпонентных силикатных расплавах состава $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot \text{Me}_2^{\text{II}}\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, содержащих по 2 катиона щелочных металлов. Для измерения чисел переноса использовался метод, основанный на определении с помощью радиоактивных индикаторов малых изменений концентрации катиона в анолите (⁷). Измерялись числа переноса катионов в расплавах $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$. Использовались радиоактивные изотопы Na^{24} , K^{42} , Rb^{86} , Cs^{134} . Опыты проводились в корундизовой ячейке при 200°.

Числа переноса определялись по уравнению для систем с двумя катионами (⁴):

$$x_1 = \frac{\frac{p_1}{\mathcal{E}_1} \left[\frac{M}{k} \left(1 - \frac{I_{\text{анол}}}{I_{\text{исх}}} \right)_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_0 \right]}{1 - p_1 + \frac{p_1 \mathcal{E}_2}{\mathcal{E}_1}}, \quad (1)$$

где x_1 — число переноса одного из катионов (катион, который «метится»), p_1 — концентрация этого иона в расплаве до опыта в долях единицы, \mathcal{E}_1 — грамм-эквивалентный вес этого катиона, \mathcal{E}_2 — грамм-эквивалентный вес второго катиона, \mathcal{E}_0 — грамм-эквивалентный вес кислорода, $I_{\text{исх}}$ — исходная радиоактивность расплава, $I_{\text{анол}}$ — радиоактивность анолита после опыта, M — вес анолита в граммах после опыта, k — количество пропущенного электричества в фарадеях.

Уравнение для числа переноса второго катиона симметрично и получается из уравнения (1) заменой индекса 1 на индекс 2.

В табл. 1 представлены результаты измерений чисел переноса в вышеперечисленных 5 расплавах, а также полученные ранее результаты измерений в расплавах $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ (⁴) и $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ (⁸) (приводятся средние значения чисел переноса).

Кроме того, в табл. 1 приводятся радиусы катионов по Паулингу и их координационные числа (⁹).

Из данных таблицы следует, что имеется тенденция к увеличению числа переноса катиона с увеличением его радиуса. Эта тенденция обусловлена уменьшением прочности связи катиона с анионной сеткой расплава с уве-

личением радиуса катиона. Однако увеличение относительной подвижности катиона с увеличением его радиуса происходит не монотонно. Большей разнице в радиусах 2 катионов не всегда соответствует большая разница в числе переноса.

Наличие отклонения от монотонного характера зависимости относительной подвижности от радиуса катиона указывает на то, что относительная подвижность катионов определяется не только различием в прочности связи катион — кислород. Существенно влияет на подвижность катионов «геометрический» фактор, связанный с силами отталкивания, которые необходимо преодолевать мигрирующему катиону. Наличие сил отталкивания затрудняет миграцию катиона большего размера сильнее, чем катиона меньшего размера.

Таблица 1

Расплав	Катион	Радиус по Паулингу в Å	Координационное число	Число переноса
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	Li^+	0,60	6	—
	Na^+	0,95	6	0,57
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	Li^+	0,60	6	—
	K^+	1,33	8	0,56
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	Li^+	0,60	6	—
	Cs^+	1,69	12	0,68
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	Na^+	0,95	6	0,52
	K^+	1,33	8	0,50
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	Na^+	0,95	6	0,49
	Rb^+	1,48	12	0,53
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	Na^+	0,95	6	0,44
	Cs^+	1,69	12	0,54
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	K^+	1,33	8	0,42
	Cs^+	1,69	12	0,60

Таким образом, с увеличением радиуса катиона его подвижность будет увеличиваться или уменьшаться в зависимости от того, какой из двух факторов (прочность связи или силы отталкивания) играет главную роль. Разница в роли сил отталкивания исследуемых расплавах может быть поставлена в связь с соотношением координационных чисел катионов этих расплавах.

В расплаве, содержащем два катиона, с увеличением разницы в координационных числах катионов уплотняется структура расплава, что создает препятствие движению катионов, тем большее при прочих равных условиях чем больше их радиус.

Об этом, в частности, свидетельствует уменьшение электропроводности бинарных силикатных систем, содержащих один катион, при добавлении третьего компонента, дающего второй катион (10^{-12}).

Полученные результаты могут быть схематически представлены кривой, изображенной на рис. 1. Каждая ветвь этой кривой соответствует определенному координационному числу. В пределах одной ветви относительная подвижность возрастает с увеличением радиуса (расплавы $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$).

Если с увеличением радиуса большего из двух катионов осуществляется переход в область с большим координационным числом, то возрастание роли сил отталкивания приводит к относительному уменьшению подвижности большего из катионов (переход от расплава $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ к расплаву $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$).

Если же увеличение радиуса большего из катионов происходит в пределах одной ветви кривой, то вследствие преобладающей роли фактора прочности связи наблюдается увеличение разности чисел переноса 2 катионов (переход от расплава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ к расплаву $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$).

Решающая роль фактора прочности связи проявляется также и в случае, когда уменьшение размера меньшего из 2 катионов происходит в пр

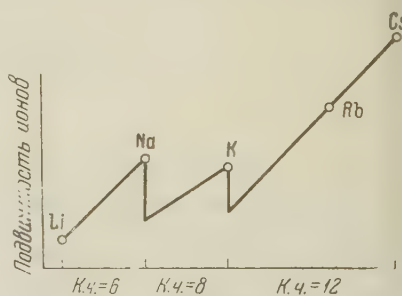


Рис. 1

слах одной ветви кривой. При этом отношение подвижности большего катиона к подвижности меньшего катиона увеличивается (переход от расплава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ к расплаву $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$).

Увеличение размера меньшего из 2 катионов с переходом в область с большим координационным числом снижает роль сил отталкивания, следствием чего является увеличение отношения подвижности большего катиона к подвижности меньшего катиона (переход от расплава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ к расплаву $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$).

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
22 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. O' M. Bockris, J. A. Kitchener, A. E. Davies, Trans. Farad. Soc., 48, 536 (1952). ² В. И. Малкин, Л. А. Шварцман, Проблемы металловедения и физики металлов, сборн. 6., М., 1959. ³ О. А. Есин, А. К. Кнорьянов, Изв. АН СССР, ОТН, № 12, 28 (1955). ⁴ В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов, Л. А. Шварцман, ЖФХ, 31, 2485 (1957). ⁵ В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов, Л. А. Шварцман, ДАН, 106, 491 (1956). ⁶ В. И. Малкин, ЖФХ, 32, 838 (1958). ⁷ В. И. Малкин, Л. А. Шварцман, ДАН, 102, 961 (1955). ⁸ В. И. Малкин, В. В. Покидышев, Журн. неорг. хим., 3, 2219 (1958). ⁹ S. Block, E. Levin, J. Am. Ceram. Soc., 40, 113 (1957). ¹⁰ S. W. Strauss, J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 183 (1956). ¹¹ B. Lengyel, Z. Voksay, Zs. Phys. Chem., 204, 90 (1955). ¹² О. В. Мазурин, Е. С. Борисовский, ЖТФ, 27, 275 (1957).

А. Я. ПОТЕМКИН, В. И. ДОТАПОВ и Д. А. ПЕТРОВ

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ МЕДИ В ГЕРМАНИИ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 20 IV 1959)

Характер ионизации меди в германии в большой мере зависит от температуры. В литературе отмечается, что в области комнатной и умеренно повышенных температур медь в германии существует в виде отрицательных ионов. Она электрически нейтральна по одним данным ⁽³⁾ в интервале 500—700°, по другим ⁽²⁾ она становится нейтральной только при 700°. В пределах 800—920° наблюдаются положительные ионы меди ^(1,2,4).

Однако прямые экспериментальные доказательства того, что медь при температурах порядка 500—700° и ниже имеет отрицательный заряд, отсутствуют. Этим обстоятельством, по-видимому, объясняются противоречивые сведения о состоянии атома меди в германии при температурах 500—700° ^(2,3).

В настоящем сообщении приводятся результаты измерений подвижности (электродиффузии) ионов меди в германии в интервале температур 500—680°.

Для приготовления образцов были использованы монокристаллы германия *n*-типа с удельным сопротивлением при комнатной температуре 10—30 ом·см. Образцы размером $1,8 \times 3 \times 13$ мм³ вырезались перпендикулярно направлению роста монокристалла [111] с целью получения более равномерного распределения примесей по длине образца. Равномерность распределения примесей контролировалась снятием распределения потенциала по длине образца. Затем на торцевые поверхности образцов электролитически (из 10% водного раствора CuSO₄) наносился слой меди толщиной порядка 10 м. В наших опытах этот слой меди являлся источником диффузии меди в германий и, кроме того, он обеспечивал создание омического контакта при включении образцов в электрическую цепь. Опыты проводились на специальной установке под вакуумом 10^{-3} — 10^{-4} мм Hg. С помощью плоских прижимных металлических контактов образец включался в последовательную электрическую цепь из амперметра М-340, движкового реостата и выпрямителя ВСА-6М, включенного в сеть переменного тока. Образцы подвергались изотермическому отжигу в условиях электрического поля путем пропускания через них постоянного тока силой 4—10 а при напряженности электрического поля 0,5—1 в/см. Напряженность электрического поля в образцах определялась по напряжению между двумя прижимными зондами из заостренной вольфрамовой проволоки, отстоящими один от другого на 3—5 мм. Температура образцов измерялась методом, описанным в работах ^(1,2). После отжига образцы быстро охлаждались, что достигалось выключением проходящего через них тока. В заключение снималась кривая распределения потенциала по длине образца, на основании которой определялись подвижность и знак заряда ионов меди.

Принципиальная схема разработанного нами метода дана на рис. 1. Образцы, не содержащие меди, показали прямолинейное распределение потенциала по длине как до изотермического отжига в условиях электриче-

го поля, так и после него (рис. 1, 1). В отличие от этого в образцах, имеющих на торцах слой меди, после изотермического отжига в электрическом поле прямолинейное распределение потенциала по длине образца сохраняется только на участке ab (рис. 1, 2), а вне этого участка отмечалось резкое нарушение прямолинейности. Это нарушение было вызвано проникновением меди в глубь образцов, причем со стороны отрицательного электрода глубина проникновения меди (x_1) была значительно больше, чем со стороны положительного электрода (x_2). Предпочтительное перемещение меди в сторону положительного электрода ($x_1 > x_2$) свидетельствует о том, что атомы меди ионизированы отрицательно. Из этого факта можно заключить, что при выдержке в постоянном электрическом поле нагретого образца в нем протекают следующие два процесса.

1. С отрицательно заряженного торца отрицательные ионы меди перемещаются в глубь образца на расстояние $x_1 = x_T + x_Э$ под суммарным воздействием тепловой энергии (дающей термодиффузионное смещение x_T) и электрического поля (дающего электродиффузионное смещение $x_Э$).

2. С положительно заряженного торца отрицательные ионы меди перемещаются в глубь образца на расстояние $x_2 = x_T - x_Э$ в результате термодиффузионного смещения (x_T), преобладающего над электродиффузионным ($x_Э$), которое в этом случае направлено против термодиффузионного смещения.

Разность между общими смещениями от отрицательного и положительного электродов $x_1 - x_2 = (x_T + x_Э) - (x_T - x_Э) = 2x_Э$ равна удвоенной величине чистого дрейфа ионов меди в германии под воздействием постоянного электрического поля при данной температуре. Таким образом, используя этот метод, нам удалось разделить эффекты электродиффузии и термодиффузии ионов примеси в полупроводнике.

Величина подвижности ионов меди (μ) определялась из выражения:

$$\mu = \frac{x_Э}{E\tau} \quad (\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}), \quad (1)$$

где $x_Э$ — величина чистого дрейфа ионов меди, см; E — напряженность электрического поля в образце, в/см; τ — продолжительность выдержки образца в электрическом поле, сек.

Коэффициент диффузии меди в германии вычислялся из уравнения Эйнштейна:

$$D = \mu \frac{kT}{q} \quad (\text{см}^2/\text{сек}) \quad (2)$$

в предположении, что ион меди однозаряден. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1 и на рис. 2. Как видно из табл. 1, подвижность ионов меди в интервале $540-650^\circ$ достигает $(4,2-7,0) \cdot 10^{-5}$ см²/в.сек, что соответствует коэффициенту диф-

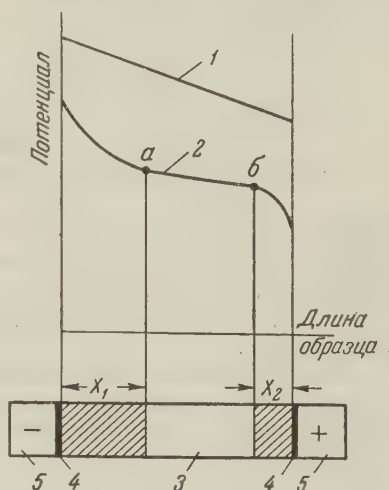


Рис. 1. Распределение потенциала по длине образца до (1) и после (2) изотермического отжига в электрическом поле, 3 — образец монокристаллического германия, 4 — слой электролитически нанесенной меди, 5 — прижимной электрод

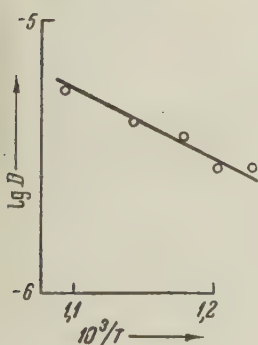


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии меди в германии от обратной величины абсолютной температуры. Энергия активации $\Delta E = 4900$ кал/моль

Экспериментальные данные по изучению подвижности ионов меди
в германии при различных температурах

n^* , см ⁻³	t , °C	E , в/см	τ , сек	$x\Delta$, см	μ , см ² /в·сек	D , см ² /сек
$0,8 \cdot 10^{14}$	540	0,59	5200	0,130	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
$1,6 \cdot 10^{14}$	550	0,65	5200	0,135	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
$0,6 \cdot 10^{14}$	575	0,54	4000	0,110	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{14}$	600	0,51	5200	0,150	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
$0,6 \cdot 10^{14}$	650	0,45	5200	0,165	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$

* Концентрация носителей тока в исходных образцах, определенная по измерению удельного сопротивления.

фузии порядка $(2,9-5,5) \cdot 10^{-6}$ см²/сек. В заданных условиях опыта при 450° ($E = 0,8$ в/см, $\tau = 7200$ сек) перемещения меди в глубь образца не наблюдалось, а в интервале 500—515° ($E = 0,8$ в/см, $\tau = 7200$ сек.) перемещение меди было слишком мало для проведения правильной количественной оценки.

В литературе отсутствуют данные о коэффициенте диффузии меди в германии для интервала температур 540—650°. При 700—900° коэффициент диффузии меди в германии достигает $(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ см²/сек при энергии активации 4100 кал/моль⁽⁵⁾. Значение энергии активации по нашим данным, полученное из графика на рис. 2, составляет 4900 кал/моль, что соответствует несколько меньшему коэффициенту диффузии и несколько большей энергии активации против⁽⁵⁾. Это можно объяснить различием в знаках зарядов, а следовательно, и различием в размерах ионов меди между интервалом температур 540—650° (отрицательные ионы меди) и температурным интервалом выше 700° (положительные ионы меди).

В заключение выражаем глубокую благодарность Л. С. Милевскому за советы при выполнении настоящей работы и В. С. Земскову за предоставление монокристаллов германия.

Институт металлургии имени А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
20 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. C. Severiens, C. S. Fuller, Phys. Rev., **92**, 1322 (1953). ² J. C. Severiens, C. S. Fuller, Phys. Rev., **96**, 21 (1954). ³ Б. И. Болтакс, ЖТФ, **26**, в. 2, 457 (1956). ⁴ Б. И. Болтакс, Полупроводники в науке и технике, **1**, Изд. АН СССР, 1957, стр. 221. ⁵ C. S. Fuller, J. D. Struthers et al., Phys. Rev., **93**, 6, 1182 (1954).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. М. ПРОНМАН, В. А. ШАЛАШОВ, А. Х. БРЕГЕР и Ю. А. ЗУБОВ
**РАСПАД КАРБИДНОЙ ФАЗЫ БЕЛОГО ЧУГУНА-ЦЕМЕНТИТА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 10 IV 1959)

Известно сравнительно небольшое число работ по фазовым превращениям металлов и сплавов, возникающим в результате нейтронного облучения. Так, в работе (1) изучалось превращение белого олова в серое, в работах (2,3) — превращение аустенита в мартенсит и феррит, в работах (4,5) — фазовые превращения в сплавах урана с молибденом. Полнота фазовых превращений при облучении нейтронами зависит от массы и заряда атомов и стабильности облучаемого вещества, энергии нейтронов и дозы облучения (6,7,8).

В данной работе предпринята первая попытка исследовать влияние нейтронного облучения на цементит, являющийся, как известно, важнейшей фазой железоуглеродистых сплавов, особенно белого чугуна (9). Чистый цементит был выделен из белого ваграночного чугуна промышленной плавки электролитическим методом в виде карбидного осадка (10)*.

Химический состав чугуна и выделенного карбида приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование	Химический состав, вес. %								100—Σэл (влага и проч.)
	C	Si	Mn	Cr	P	S	Fe	Σэл	
Белый чугун	2,75	1,1	0,75	0,03	0,12	0,16	95,09	100	—
Карбидный осадок (цементит)	6,3	0,7	1,71	0,06	—	—	88,2	96,97	3,03

Облучение образцов (алюминиевые ампулы с чистым цементитом, шлифы, разрывные образцы из белого чугуна) проводилось в двух алюминиевых контейнерах, помещенных в активной зоне ядерного реактора на обыкновенной воде и обогащенном уране в общем потоке 10^{12} нейтр/см²·сек. (11). Для поглощения тепловых нейтронов в каждый контейнер устанавливался кадмиевый фильтр толщиной 1 мм. Поток быстрых нейтронов с энергией от 1 Мэв и более составлял $1 \div 5 \times 10^{10}$ нейтр/см²·сек. Таким образом интегральная доза облучения быстрыми нейтронами за все время экспозиции (50 час.) составляла $0,2 \div 1 \times 10^{16}$ нейтр/см². Температура образцов в процессе облучения не превышала 65°. Образцы облученного цементита на расстоянии 10 см создавали мощность дозы — 0,3 мг/сек. (ампула из 1-го контейнера) и 0,15 мг/сек. (ампула из 2-го контейнера). Такое различие активности образцов показывает, что интегральная доза облучения образцов, находившихся в контейнере 1, была примерно вдвое больше, чем для образцов, облучавшихся в контейнере 2. По-видимому, это обстоятельство связано с тем, что первый контейнер находился в центре

* Получение карбидного осадка и его анализ проводились по методу и под руководством Н. М. Поповой.

канала реактора, а второй — над ним на расстоянии 10 см. Незначительная радиоактивность облученных образцов позволила проводить дальнейшую работу с ними без специальной защиты.

Рентгенографическое исследование исходного и облученного цементита проводилось на ионизационной установке УРС-50-И на Fe — K излучении.

На рентгенограммах необлученного цементита были найдены все линии цементита ⁽¹²⁾ и самая сильная линия графита (002) очень слабой интенсивности, указывающая на наличие следов графита, который, по-видимому, в процессе электролиза выпадает вместе с карбидным осадком. Найденные нами значения периодов решетки цементита $a = 4,515 \text{ \AA}$, $b = 5,090 \text{ \AA}$ и $c = 6,748 \text{ \AA}$ (точность определения $\pm 0,002 \text{ \AA}$) хорошо согласуются с литературными данными ^(13, 14).

Рентгенограммы облученных образцов Fe₃C содержали все линии цементита и самую сильную линию Fe₃O₄ (311) слабой интенсивности. Интенсивность этой линии на рентгенограмме образца из первого контейнера оказалась примерно в два раза выше интенсивности той же линии на рентгенограмме образца из 2-го контейнера, что находится в соответствии с большей интегральной дозой облучения контейнера 1. Интенсивность линии графита (002) на рентгенограммах в результате облучения не изменилась.

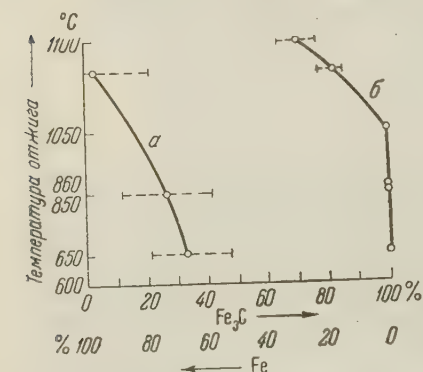


Рис. 1. Изменение соотношений Fe₃C и Fe в образцах облученного (а) и необлученного (б) цементита, отжигавшихся в одинаковых условиях при различных температурах

Образцы облученного и необлученного цементита отжигались при различных температурах в эвакуированных кварцевых ампулах (в вакууме 10^{-4} мм рт. ст.). Рентгенограммы, полученные с образцов цементита после отжига, показали, что в то время как в необлученном цементите, отжигавшемся при высоких температурах и весьма длительных выдержках, не происходит никаких изменений, в облученном цементите, отжигавшемся при более низких температурах и значительно меньших выдержках, имеет место фазовое превращение. При этом изотермический отжиг при более высоких температурах, соответствующих аустенитной области диаграммы Fe—C, приводит к более полному фазовому превращению (рис. 1).

В табл. 2 приведены данные по изменению фазового состава необлученных и облученных образцов Fe₃C в зависимости от режима отжига. Количественная оценка каждой фазы в вес.% проводилась по эталонным рентгенограммам и интенсивностям линий на рентгенограммах после каждой обработки. Точность определения количества каждой фазы в вес.% колеблется в пределах $\pm 20\%$ от измеряемой величины.

Из приведенных данных видно, что отжиг облученного цементита даже при 650°, т. е. ниже аустенитной области, приводит к значительному выделению железа ($\sim 2/3$ всего состава). Такой распад Fe₃C, по-видимому, происходит благодаря наличию значительного количества центров кристаллизации железа в облученном цементите. Количество железа, образовавшегося за счет восстановления Fe₃O₄ (5%), имевшегося в образце, составляет $\sim 14\%$, т. е. примерно в 5 раз меньше, чем общее количество железа, выделившегося в облученном образце. Эти данные были подтверждены экспериментально путем проведения отжига приготовленной смеси Fe₃C и Fe₃O₄ такого же состава и рентгеновского фазового анализа.

Таким образом, в результате нейтронного облучения цементита в последнем образуются зародыши железа, которые при последующем отжиге при температурах ниже аустенитной области кристаллизуются в α -Fe, а при температурах, соответствующих аустенитной области, — в γ -Fe,

Таблица 2

Фазовый состав необлученных и облученных образцов цементита в зависимости от режима отжига

№ пп.	Характеристика образца	Режим отжига			Фазовый состав, вес. %				Примечание
		Темп. нагрева, °C	Выдержка при этой температуре, час.	Скорость охлаждения, град/мин.	Fe ₃ C	α-Fe	Аустенит	C _{ГР} Fe ₃ O ₄	
1	Исходный цементит, полученный электролитическим путем из образцов белого чугуна	—	—	—	100	—	—	0,3	—
2	Цементит, облученный в первом контейнере	—	—	—	95	—	—	0,3	5
3	Цементит, облученный во втором контейнере	—	—	—	97	—	—	0,3	3
4	Необлученный цементит	650	12	2	100	—	—	0,3	Охлаждение вместе с печью
5	Необлученный цементит	850	12	1,5	100	—	—	0,3	То же
6	Необлученный цементит	860	64	1,5	100	—	—	0,3	То же
7	Необлученный цементит	950	10	1,2	100	—	—	0,3	То же
8	Необлученный цементит	1050**	10	7	83	17	—	0,3	То же
9	Цементит, облученный в первом контейнере	650	12	2	34	66	—	—	То же
10	Цементит, облученный во втором контейнере	850	12	1,2	22	73	5	—	То же
11	Смесь облученного цементита из обоих контейнеров	650	50	2	20	80	—	—	То же
12	Тот же образец	1050**	10	7	следы*	97	—	3	То же

* ~0,4%, по-видимому, карбид типа (Fe, Cr)₃C.

** Нагрев до 1050°, выдержка при этой температуре 10 час., охлаждение вместе с печью до 850° со скоростью 7°/мин., выдержка 5 час. с последующим охлаждением 5°/час. до 500° и от 500° 0,5 град/мин.

При этом в последнем случае наблюдается образование остаточного аустенита (образец 10).

Из данных, приведенных в табл. 2, также видно, что, независимо от количества выделившегося железа в облученных образцах, углерод кристаллизуется в графит только при темп. >1000° (образец 12). При этом, даже при полном распаде цементита, линия графита (002) (рис. 2) не отражает содержания всего углерода в образце (химический анализ этого образца показал 7,2% C, в то время как оценка количества графита по интенсивности линии (002) показывает ~3%). В то же время в необлученном цементите, отжигавшемся одновременно с облученным образцом на одном режиме (образец 8), углерод совершенно не кристаллизуется. Таким образом, по-видимому, нейтронное облучение цементита увеличивает скорость диффузии углерода и, кроме того, в процессе облучения вероятно зарождаются центры графитизации. Однако при данной дозе облучения ($2 \cdot 10^{15} \div 1 \cdot 10^{16}$ нейтр/см²) зародыши, очевидно, не достигают критических размеров, в противном случае графит кристаллизовался бы при более низких температурах.

Таким образом, нейтронное облучение цементита, даже при незначительной дозе (порядка 10^{16} нейтр/см²), приводит к зарождению центров железа и графита. Вероятно, большие дозы облучения могут привести не только к зарождению центров, но и к кристаллизации новых фаз непосредственно в результате нейтронного облучения. При упругом соударении быстрых нейтронов с ядрами атомов железа и углерода в кристаллической решетке цементита могут возникать два типа радиационных нарушений:

а) образование и скопление внедренных атомов и вакансий, ведущие к «радиационному наклепу» и б) более сложные нарушения, связанные с образованием «температурных зон» в значительных атомных объемах вещества, в которых под действием высоких температур (выше температуры плавления вещества) и очень быстрого охлаждения (порядка 10^{-10} — 10^{-11} сек.)

происходит перекристаллизация и зарождение энергетически более выгодных фаз (^{6,7,14}). Первый тип дефектов малоустойчив и отжигается при низких температурах (порядка 300°), в то время как второй тип радиационных нарушений устойчив и может приводить к фазовым превращениям. Последнее, по-видимому, имеет место и при облучении цементита, который является метастабильной фазой железоуглеродистых сплавов.

Дальнейшее развитие этой работы может иметь существенное значение как для понимания механизма и кинетики графитообразования в белом чугуна, графитизированной стали и других высокоуглеродистых сплавах, так и для практических целей получения высокопрочных чугунов.

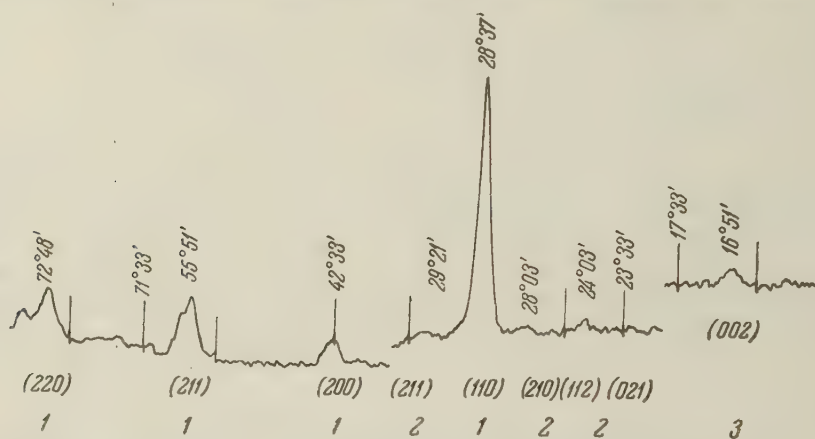


Рис. 2. Рентгенограмма образца облученного цементита после отжига при температуре 1050° (см. образец 12, табл. 2) (полный распад цементита). 1— α -Fe; 2— Fe_3C ; 3—Сграфит

Авторы выражают глубокую благодарность акад. В. А. Каргину и проф. А. А. Жуховицкому за внимание к работе и обсуждение ее результатов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт по нормализации в машиностроении

Поступило
9 IV 1959

Физико-химический
научно-исследовательский институт
им. Л. Я. Карпова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Fleeman, G. J. Dienes, J. Appl. Phys., 26, № 6, 652 (1955) (перевод в сборн. Действие ядерных излучений на структуру и свойства металлов и сплавов, М., 1957, стр. 117).
- ² А. И. Захаров, О. П. Максимова, ДАН, 114, № 6, 1195 (1957).
- ³ M. B. Reynolds, J. R. Low, L. O. Sullivan, J. Metals, 7, № 4, 555 (1955), (перевод в сборн. Действие ядерных излучений на структуру и свойства металлов и сплавов, М., 1957, стр. 146).
- ⁴ С. Т. Конобеевский, В. И. Кутайцев, Н. Ф. Правдюк, Докл. сов. делегации на Международн. Конфер. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, Изд. АН СССР, 1955, стр. 263.
- ⁵ M. L. Bleiberg, L. S. Jones, B. Lustman, J. Appl. Phys., 27, № 11, 1270 (1956).
- ⁶ F. Seitz, J. S. Koehler, Progress in Solid State Physics, 2, 1956, p. 305.
- ⁷ С. Т. Конобеевский, Атомная энергия, 1, № 2, 63 (1956).
- ⁸ J. A. Brinkman, J. Appl. Phys., 25, № 8, 961 (1954) (перевод в сборн. Действие ядерных излучений на структуру и свойства металлов и сплавов, М., 1957, стр. 5).
- ⁹ В. Ф. Зубарев, Теоретические основы графитизации белого чугуна и стали, М., 1957.
- ¹⁰ Н. М. Попова, Карбидный анализ стали, М., 1957.
- ¹¹ Докл. сов. делегации на Международн. конфер. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, Изд. АН СССР, 1955.
- ¹² М. П. Акробузов, ЖТФ, 19, 10, 1119 (1949).
- ¹³ H. Lipson, N. J. Petch, Minutes of Proceedings of the Iron and Steel Institute, sec. 1, Autumn meeting 1940, p. 95.
- ¹⁴ Г. Б. Боккий, Введение в кристаллохимию, М., 1950.

Ф. С. АЛИЕВ

К ВОПРОСУ О ДИАГЕНЕЗЕ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД БАКИНСКОГО АРХИПЕЛАГА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 27 1959)

Состояние и свойства глинистых пород дна Каспия испытывают значительное изменение при литификации. Весь процесс изменения их подразделяем на две стадии.

Стадии формирования свойств глинистых пород хорошо выражены в 1-метровой толще современных осадков (слои с *Cardium edulé*) Каспийского моря в северной части Бакинского архипелага (1).

Илистые осадки района банок Макарова и «1906 г.» характеризуют диагенетические процессы первой стадии. Придонная часть бассейна (0—3 м) сложена свежееотложенными глинистыми илами (первый этап диагенеза). Последние в естественном состоянии обнаруживают явнотекучую консистенцию, влажность их превышает 60 вес.%; содержание в них $S_{орг}$ убывает с глубиной от 1,8 до 1,5% и азота — от 0,14 до 0,13%. Физико-химическая обстановка способствует образованию и сохранению глинистых минералов группы гидрослюд (4).

Следующую фазу диагенетических изменений представляют илы более глубоких горизонтов (3—15 м) района банок Макарова и «1906 г.». Дальнейшая литификация обусловлена уплотнением и дегидратацией илов. В естественном состоянии они уже отличаются скрытотекучей консистенцией, и влажность их изменяется от 50 до 22%. Илы, содержащие в основном рыхло связанную и менее иммобилизованную воду, не разжижаются и не выделяют влаги при нарушении их естественной структуры. Содержание $S_{орг}$ и азота уменьшается с глубиной: для первого от 1,5 до 1,02% и для второго от 0,13 до 0,07%. Геохимические процессы при диагенезе илистых осадков продолжают сохранять условия для сохранения и формирования глинистых минералов групп гидрослюд и монтмориллонита.

Основным фактором, влияющим на ход развития процесса диагенеза в илистых осадках, служит их дегидратация. Свежеосажденный осадок, находящийся в виде «мути» на самой поверхности дна бассейна, отличается значительным содержанием свободной и физически связанной воды. В таком осадке еще не сформированы структурные связи, определяемые по показателям пластичности, консистенции, прочности и упругости. С увеличением глубины залегания илы характеризуются определенными связями, названными структурно-механическими (3). Гравитационное уплотнение илов в первый этап диагенеза сопровождается отдачей свободной воды, во втором этапе, наряду с последней, выделяется и физически связанная вода (поровые растворы), переходящая также в свободную.

Слабая уплотненность и водонасыщенность илов вызывает их сильную сжимаемость и незначительное сопротивление сдвигу. Первые ступени нагрузки ($P = 1—2$ кг/см²) обеспечивают интенсивное уплотнение илов, сопровождающееся выделением свободной воды.

Развитие диагенеза обусловлено изменением как твердой фазы, так и порового раствора осадка под влиянием взаимодействия физико-химических, биологических, химических и физических процессов.

Вторая стадия формирования свойств глинистых пород прослеживается по разрезу скважин банок Макарова и «1906 г.» (глубина 15 м и более) о. Песчаного (от 10 м и выше). В естественном залегании глинистые образования обнаруживают пластичную или полутвердую консистенцию, естественная влажность их изменяется от 23 до 14% вниз по разрезу. С глубиной в породах происходит дальнейшее уменьшение содержания $S_{орг}$ от 1,0, 65% и азота от 0,08 до 0,05%. Основным породообразующим глинистым минералом является монтмориллонит; гидрослюда и каолин встречаются в виде редких примесей.

Биохимические процессы здесь значительно ослабевают, получают развитие процессы физико-химические и физико-механические. Возрастанье глубины залегания пород вызывает увеличение уплотняющего гравитационного давления. При эпигенезе также продолжается изменение состава свойств пород, но по сравнению с диагенезом рост гравитационного давления замедляет развитие биохимических процессов.

Дальнейшее эпигенетическое изменение глинистых пород связано с цементацией и кристаллизацией из отжимаемых поровых растворов. Это приводит к усилению структурных связей, порода утрачивает пластичную консистенцию, воспринимая свойства твердого тела. При эпигенезе также происходит незначительное изменение их минерального состава, но оно касается лишь аксессуарных примесей, в то время как изменения главных породообразующих глинистых минералов почти не ощутимы. В самых низах зон эпигенеза развивается активность кремнекислоты, что с инженерно-геологической точки зрения улучшает качество глинистых пород (2).

Весь рассмотренный процесс литификации глинистых отложений обусловлен значительным изменением их состава и свойств в результате гравитационного уплотнения и дегидратации. В процессе геохимических, физико-химических и физико-механических превращений формируется их прочность и устойчивость.

Институт геологии
Академии наук АзербССР

Поступило
25 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. С. Алиев, Тр. V кснфер. аспирантов АН АзербССР, 1957. ² В. Д. Ломтадзе, ДАН, 102, № 4 (1955). ³ П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика, М., 1958. ⁴ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1953).

Г. А. БУЛКИН и В. С. ПОНОМАРЬ

**О МИНЕРАЛЬНОМ СОСТАВЕ И ГЕНЕЗИСЕ ОТЛОЖЕНИЙ
СОВРЕМЕННОГО ПЛЯЖА ЗАПАДНОГО БЕРЕГА КРЫМА**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 27 V 1959)

Вопрос о минеральном составе современных морских отложений в береговой зоне Крымского полуострова до сих пор оставался не освещенным. Между тем, изучение минеральных комплексов в осадках морского пляжа и примыкающей к нему территории в сочетании с их геоморфологическим анализом, несомненно, позволит более правильно подойти к реконструкции палеогеографической обстановки, определившей характер процессов осадконакопления в прибрежной зоне и сопутствующего им изменения береговой линии в новейшее время. Это, в свою очередь, является основой постановки ряда практических задач.

Выяснению этого вопроса на примере береговой полосы Западного Крыма, между устьем р. Бельбек и оз. Кызыл-Яр, посвящена настоящая статья.

В геоструктурном отношении выделенный район расположен в пределах Альминской впадины, характеризующейся значительным погружением коренных пород под уровень моря. В настоящее время район испытывает колебательное движение отрицательного знака. Этим объясняется то, что в береговом уступе, вдоль которого формируется неширокая полоса современного пляжа, повсеместно выступают только рыхлые, иногда слабо сцементированные породы четвертичного и плиоценового возраста. Подверженные морской абразии эти породы являются одним из источников седиментации современных морских осадков.

Береговая линия на всем протяжении от устья р. Бельбек до оз. Кызыл-Яр ровная, строго вытянута в меридиональном направлении и лишь в двух пунктах, у мысов Маргопуло и Лукулл, образует два незначительных выступа к Западу, в сторону моря. Их природа легко объяснима присутствием в береговом уступе древнечетвертичных галечников, крепко сцементированных до конгломерата и более устойчивых к процессам эрозии и абразии.

Современный пляж в рассматриваемой береговой зоне выделяется в виде неширокой (до 10—15 м) полосы, сложенной песчано-галечными отложениями. Со стороны суши эта полоса окаймляется высоким обрывистым береговым уступом, бровка которого четко оконтуривает поверхность примыкающей к пляжу древней террасы. Образование последней относится к концу плиоцена — началу четвертичного времени, т. е. к периоду эрозионно-аккумулятивной деятельности русловых потоков, древние эрозионные ложбины которых унаследованы долинами современных рек — Бельбека, Качи, Альмы и Булганака. Определение возраста террасы вытекает из стратиграфического положения слагающих ее покровных галечников, залегающих на размытой поверхности пестроцветных континентальных глинистых отложений, содержащих в отдельных пунктах (с. Николаевка, устье р. Бельбек) остатки фауны млекопитающих: *Mastodon arvernensis* Cr. et Gob., *Elephas meridionalis* Nesti и др., — относящейся, по В. И. Громову⁽²⁾, к хапровско-пскупскому плиоценовому фаунистическому комплексу.

В начале голоцена устья упомянутых выше рек представляли значительные по площади лиманы, ныне захваченные морем при опускании берега с конца плиоцена на протяжении четвертичного периода на 50—60 м^(1, 2, 4) и его преобразовании из лиманного в абразионный. Погружение суши определило характер моделирования современного берега и его составной части — зоны пляжа.

Некоторые исследователи⁽⁴⁾ считают, что исходным материалом для накопления песчано-галечных образований пляжа служили преимущественно перемытые морем галечно-суглинистые отложения упомянутой выше древнечетвертичной террасы. Эта точка зрения обосновывается аналогией петрографического состава гальки пляжа с покровными галечниками террасы. Проведенное же авторами сравнительное минералогическое изучение песчано-галечных отложений пляжа и древнечетвертичной террасы позволяет изменить существующее по этому вопросу мнение.

Состав тяжелых минералов отложений пляжа изучался с помощью шлихового опробования, которое проводилось через каждые 1—2 км, с последующим разделением проб на минеральные фракции. Всего на протяжении 25 км берега было взято двенадцать проб; вес пробы колебался от 8 до 16 кг.

Изучение минерального состава отложений современного пляжа показало, что ряд ценных в промышленном отношении минералов (циркон, ильменит, рутил и др.) накапливаются в значительно больших концентрациях, чем в других типах четвертичных отложений. В среднем содержание тяжелых минералов составляет 1—2%, а в отдельных случаях до 7—8% к общему весу взятой пробы. При этом содержание ильменита нередко достигает 20—30% к общему весу всех тяжелых минералов.

Для всего современного морского пляжа характерен выдержанный состав терригенных минералов, включающий ильменит, магнетит, хромит, гранат, циркон, рутил, анатаз, турмалин, барит, авгит, глауконит и сидерит. В отдельных случаях встречаются цоизит, эпидот, гиперстен, роговая обманка, апатит и брукит. Ниже дана краткая характеристика перечисленных минералов, причем в скобках указаны их средние содержания в процентах к общему весу тяжелых минералов во взятых пробах.

И л ь м е н и т (~20%) встречается в окатанных таблитчатых кристаллах, представляющих собой комбинацию двух ромбоэдров и пинакоида. Минерал обладает повышенной магнитностью.

М а г н е т и т (<8%) встречается в октаэдрических кристаллах или окатанных зернах.

Г р а н а т ы (>10%) имеют форму изометрических или неправильных зерен. На некоторых из них сохраняются грани ромбододекаэдра или ступенчатые скульптурные образования. По цвету среди них выделяются разности; лиловые, по составу приближающиеся к альмандину, и буровато-желтые, по составу приближающиеся к пиропу. Показатели преломления разновидностей гранатов имеют соответственно величины порядка 1,80 и 1,76.

Ц и р к о н (5%) представлен окатанными в различной степени кристаллами призматического габитуса с комбинацией двух призм (100) и (110), дипирамидальной бипирамиды (311) и бипирамиды (111); окрашен в розовый, дымчатый, кремовый или другой цвет, но чаще всего бесцветен. Содержит газово-жидкие и твердые включения, иногда вытягивающиеся в цепочки вдоль границ зон в кристалле.

Р у т и л (несколько процентов) образует удлиненные окатанные зерна, обломки призматических кристаллов или их окатанные коленчатые двойники.

А н а т а з (единичные знаки) встречается повсеместно и имеет голубовато-серый или желтовато-серый цвет. Среди окатанных в различной степени зерен анатаза нередко сохраняются обломки дипирамидальных кристаллов, иногда срезанных пинакоидом. В отдельных случаях минерал подвержен лейкоксенизации.

Брукит (1—2%) представлен слабо окатанными плоскими клинопо-
лыми кристаллами желтой с черными пятнами окраски. На их поверх-
сти может сохраняться параллельная штриховка по удлинению.

Барит (1—2%) образует таблитчатые окатанные кристаллы, бес-
цветные или белые. Как правило, они содержат несколько зон различной
плотности.

Турмалин (единичные зерна) имеет различную степень окатан-
ности или, реже, сохраняет форму короткопризматических кристаллов,
которые тригональная и дитригональная призмы комбинируются с одним
двумя ромбоэдрами. Цвет турмалина зеленовато-бурый или бурый.

Ставролит находится в желто-бурых или в желтых окатанных зер-
нах, обладающих сильным плеохроизмом.

Пироксены (около 5%) представлены авгитом и гиперстеном,
встречающимся в виде полуугловатых или полуокатанных зерен серовато-
зеленого или буровато-зеленого цвета.

Роговая обманка (1—2%) образует продолговатые зерна по-
лугловатой формы или таблитчатые прямоугольные кристаллы буро- или
зеленовато-черного цвета.

Хромит (весьма редок) в виде октаэдрических кристаллов, в различ-
ной степени окатанных, имеет черный и в тонких осколках бурый цвет.

Эпидот (весьма редок) представлен буро-желтыми окатанными зер-
нами, обладающими слабым плеохроизмом в буро-желтых (N_g) и краснова-
желтых (N_m) цветах.

Цоизит отмечается также очень редко. Его буровато-желтые зерна
имеют угловатой формой и сильным плеохроизмом (N_p — красно-бу-
рый, N_m — зеленовато-желтый и N_g — синевато-зеленый).

Апатит обнаружен в виде обломков бесцветных призматических
кристаллов.

Глаукоцит представлен черными или темно-зелеными окатанными
зернами.

Сидерит (иногда до 30%) представляет собой темно-коричневые
окатанные зерна.

В результате минерального анализа терригенных компонентов древне-
четвертичной террасы обнаружены циркон, рутил, гранат, анатаз, магнетит,
ильменит, кианит, андалузит, пироксены, турмалин, барит и апатит.

Таблица 1

Сравнительный минеральный состав осадков современного
пляжа Западного берега Крыма и древнечетвертичной террасы

Минерал	Пляж	Тер- раса	Минерал	Пляж	Тер- раса
Циркон	+	++	Ставролит	+	—
Гранат	+++	+	Хромит	+	+
Рутил	+	+	Роговая обманка	+	+
Анатаз	+	+	Брукит	+	+
Ильменит	+++	+	Цоизит	+	—
Магнетит	+++	+	Эпидот	+	—
Барит	+	+	Апатит	+	+++
Турмалин	+	+	Кианит	—	+++
Авгит	+	+	Андалузит	—	+

Примечание. +++ означает большие содержания,
++ средние содержания, + малые содержания, — отсут-
ствие.

Из сравнения состава отложений пляжа и древнечетвертичной террасы
м. табл. 1) видна разница в качественной и количественной характери-
стике ведущих минералов. Так, в древнечетвертичной террасе присутствуют

значительные количества кианита и андалузита, не обнаруженных в отложениях пляжа, и апатита, значительно менее в них распространенного. В то же время в террасовых отложениях не обнаружены брукит, ставролит и глаукоцит — минералы, часто находимые в осадках прибрежно-пляжного пляжа. Это показывает, что образование древнечетвертичной террасы происходило за счет размыва пород Горного Крыма, содержавших кианит, андалузит и полностью разрушенных к началу голоцена.

Приведенные данные позволяют утверждать следующее.

На основании установленного различия в минеральном составе осадков древнечетвертичной террасы и современного морского пляжа (см. табл. 1) можно полагать, что исходным материалом в формировании последних явились главным образом размывы и переработанные абразией отложений существовавших ранее лиманов в устьях рр. Бельбек, Кача, Альма и Буганак, а также песчано-галечные образования, в значительном количестве поставляемые в береговую зону русловыми потоками отмеченных выше рек, особенно в период весеннего половодья. Древнечетвертичная терраса, по видимому, некоторое время была защищена от воздействия абразии естественным рубежом — обширными лиманами, которые, сочленяясь, вероятно, имели сходный облик с современными черноморскими лиманами. И лишь в самое последнее время, с исчезновением этого естественного рубежа, размываемые волнами моря отложения террасы начали поступать в зону пляжа и принимать участие в строении формирующихся там осадков.

В отложениях пляжа происходит концентрация ильменита, вынесенного из осадочных и магматических пород Горного Крыма, в большинстве разновидностей которых присутствует данный минерал. Повышенные его содержания установлены в отдельных пробах песчано-галечного пляжа в пределах рассматриваемого района.

Учитывая генетическую связь осадков современного пляжа с песчано-галечными отложениями морского дна в прибрежной полосе (которую ранее занимали лиманы) и песчаными пляжами расположенного севернее Каламитского залива (куда терригенный материал переносится южным течением и осаждается в значительной массе — до 200 г/см² (6)), есть основания предполагать существование на этой значительной территории современных прибрежно-морских ильменитовых россыпей. В связи с этим в данном районе необходимо провести геологические исследования в целях выявления и оценки россыпей.

Институт минеральных ресурсов
Академии наук УССР

Поступило
25 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов, Бюл. МОИП, 10 (1932).
² С. В. Альбов, Гидрогеология Крыма. Изд. АН УССР, 1955. ³ В. И. Громо-
Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 64 (1948). ⁴ М. В. Муратов. Тектоника СССР, 2, Изд. АН СССР, 1949. ⁵ В. П. Зенкогич, Берега Черного и Азовского морей, М., 1937.
⁶ Н. М. Страхов и др., Образование осадков в современных водоемах. Изд. АН СССР, 1954.

ГЕОЛОГИЯ

В. И. КОПОРУЛИН

**ВТОРИЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРОД УГЛЕНОСНОЙ ТОЛЩИ
ЧАДАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТУВИНСКОГО ПРОГИБА И
ПРОЯВЛЕНИЯ ПОСЛЕЮРСКОГО МАГМАТИЗМА В ЭТОМ РАЙОНЕ***(Представлено академиком Н. М. Спраховым 25 IV 1959)*

Чаданское месторождение каменных углей расположено в западной части Тувинского прогиба. Угленосные отложения выполняют здесь поло- го брахисинклинальную впадину площадью около 7 км²; на северо-востоке распространение обрывается сбросом, ориентированным с ЗСЗ на ВЮВ. Угленосные осадки имеют среднеюрский возраст и в основном соответствуют Улугхемской свите Улугхемского бассейна (¹); подстилаются они породами мезозоя и девона.

Угленосная толща в нижней части сложена плохо сортированными песчано-гравийными породами (мощностью в 20—25 м); в остальной части — переслаиванием алевролитов и аргиллитов с отдельными прослоями песчаников, пресноводных известняков и одним-двумя маломощными и невыдержанными пластами угля или углистых пород. Мощность этой части разреза достигает 130—135 м. На песчано-гравийных породах нижней части разреза залегает Чаданский угольный пласт, представленный углями, переходными от газовых к жирным. Его мощность колеблется от нескольких десятков сантиметров по южной и юго-восточной окраине месторождения до 13,4 м в его северо-западной части. Общая мощность угленосных отложений достигает 150—160 м.

Вещественный состав песчано-гравийных и алевроитовых осадков характеризуется высоким содержанием альбита, калиевых полевых шпатов, обломков кварцитов и кислых эффузивов. Цемент крупно- и среднезернистых песчаников и мелкозернистых гравелитов представлен каолинитом, мелкозернистых песчаниках и алевролитах — глинисто-гидрослюдисто-лоритовой массой. В цементе присутствуют выделения лейкоксена и тонкоагрегатного карбоната, представляющего смесь кальцита, анкерита и железистых карбонатов типа брейнерита.

В центральной и северо-западной частях месторождения были изучены разрезы пяти скважин, расположенных почти на прямой линии в направлении с ЮЗ на СЗ. Расстояние между крайними скважинами не превышает 0,5 км. Одна из скважин полностью пересекла угленосную толщу и врезалась на глубину свыше 30 м в сильно разложенные кальцитизированные известняки. По всем пяти скважинам установлены далеко идущие вторичные изменения вещественного состава пород. Микроскопическое изучение позволяет выделить три зоны, существенно различающиеся характером таких изменений.

1. Зона полностью измененных и вторично окисленных пород приурочивается к нижней части разреза и имеет мощность не более 30—35 м.

Весь обломочный материал песчано-гравийных пород (полевые шпаты, полевик, хлорит, обломки эффузивов, цемент) полностью замещены квар-

цем. Образуется практически мономинерально-кварцевая порода с крупными выделениями кварца остроугольной или лапчатой формы, заключенными среди агрегатных зернышек кварца размером от нескольких микрон 0,05—0,1 мм (рис. 1). В верхних горизонтах зоны встречаются чешуйки хлорита и гидрослюда. Среди кварцевого материала породы присутствуют в большом количестве хорошо оформленные кристаллики минералов оксититана (брукит или анатаз), пирита, тончайшие выделения лимонита и магнетита. В некоторых замещенных кварцем зернах полевых шпатов сохраняются продукты первоначального разложения последних; чешуйки глинистых минералов, каолинита, серицита. Обломки полностью окварцованных эффузивных пород обычно сохраняют элементы первоначальной структуры, проявляющейся в форме и ориентировке вторичных зернышек кварца, образованных по полевым шпатам и нередко содержащих продукты разложения — глинистые минералы, выделения лимонита.

II. Зона относительно сильных изменений пород с преимущественной серицитизацией располагается над первой и имеет мощность 20—25 м.

Обломочный материал песчано-алевритовых пород подвергся значительному изменению. Большая часть полевых шпатов, а в нижней части все полевые шпаты, замещена чешуйчатым агрегатом серицита и выделениями кварца, последние часто соизмеримы с обломочными зернами (рис. 2 и 3). Кварце замещены чешуйки обломочного мусковита с образованием пакетов сильно гидратированной бесцветной слюды и неправильных, иногда резко удлиненных выделений кварца. Подобному же преобразованию, по-видимому, подверглись таблички хлорита. Обломки кварца сильно регенерированы: возникли резко остроугольные зерна, нередко с включениями участков каолинового материала, сильно разложенных обломков полевых шпатов эффузивов. Встречаются зерна кварца, замещенные вторично халцедоном. Некоторые обломки эффузивов подверглись полному окварцеванию с сохранением первичной структуры, другие сохранили свой исходный состав.

Каолиновый материал цемента, так же как и каолинит, развивающийся в более высоких горизонтах по полевым шпатам, переходит в серицит ($N_g = 1,587 + 1$, $N_p = 1,552 + 1$, $N_g - N_p = 0,032$); в некоторых из пород между обломками выделяется халцедон. В цементации пород большую роль играет вторичный кварцевый материал, образовавшийся за счет разложения полевых шпатов. По выделениям лейкоксена образуются таблитчатые кристаллики анатаза или брукита. Широко развиты ромбоэдрические выделения железистых карбонатов — пистомезита и сидероплезита. Карбонаты разлагаются часто по микротрещинам, пересекающим породу.

Макроскопически породы I и II зон характеризуются массивностью, часто содержат мелкие пятна лимонита; по своему внешнему виду они напоминают кварциты. В самых низах угленосной толщи широко распространены трещины, выполненные лимонитом и железистыми карбонатами: сидеритом, пистомезитом, анкеритом. В ряде случаев интенсивная лимонитизация развивается равномерно по всей породе.

III. Зона относительно слабо измененных пород. К ней относится остальная часть угленосной толщи мощностью до 100—110 м.

Обломочные компоненты пород обычно слабо затронуты процессами вторичного разложения, в большом количестве присутствуют зерна полевых шпатов высокой сохранности, встречаются сильно серицитизированные и каолинизированные обломки; интенсивность этого процесса несколько возрастает вниз по разрезу. Каолинит часто образуется в мелких пустотах и микротрещинах, пересекающих породу. Он характеризуется следующими оптическими константами: $N_g = 1,567$, $N_p = 1,561$, $N_g - N_p = 0,006$, прямое или близкое к прямому угасание. Обломки кварца заметно регенерированы. Интенсивность регенерации зерен кварца возрастает к основанию зоны. В породах в большом количестве присутствуют таблички хлорита

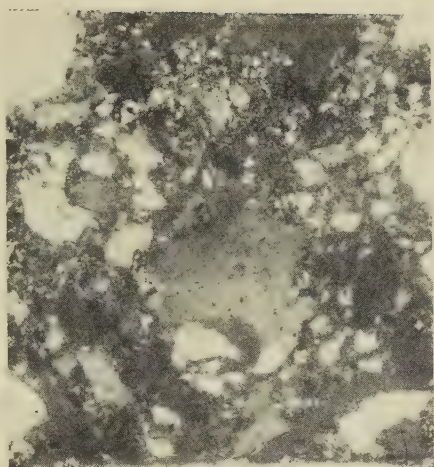


Рис. 1. Полностью окварцованный разномзернистый песчаник из I зоны. Видны неправильные зерна кварца и тонкоагрегатная кварцевая масса.
Ник. +; 100×

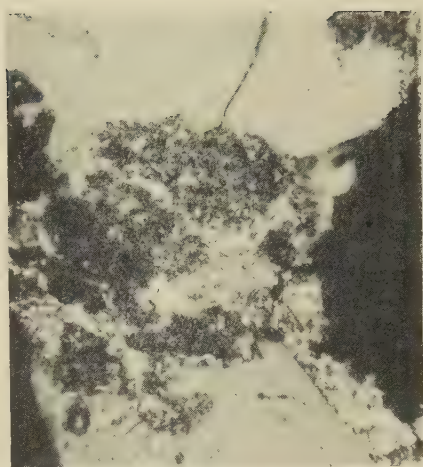


Рис. 2. Песчаник крупнозернистый из II зоны; в центре замещение обломка полевого шпата агрегатом серицита.
Ник. +; 100×

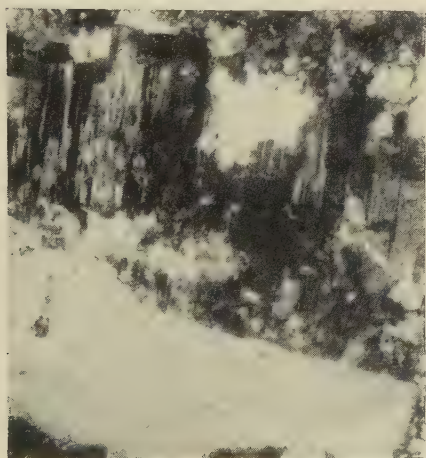


Рис. 3. Песчаник крупнозернистый из II зоны; образование выделений кварца по обломку полевого шпата и в цементе. Ник. +; 100×

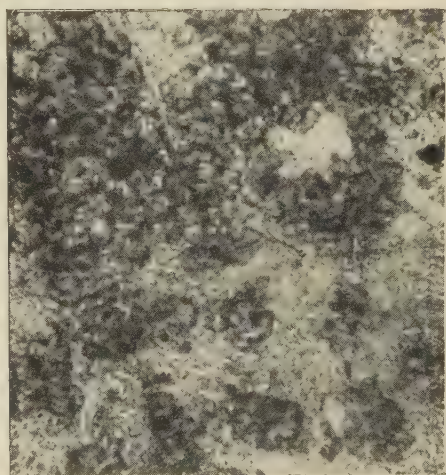


Рис. 4. Алевролитовый известняк из III зоны; образование конкреций сидерита (темное). Ник. ||; 270×

несколько гидратированного мусковита, часты выделения лейкоксена и оплечения тонкоагрегатного карбоната. Широко развиты процессы вторичных изменений, карбонатного материала в известняках и известковистых евриито-глинистых породах. Они проявились в замещении тонкоагрегатного кальцита выделениями бурого сидерита и сидероплезита (N_0 от 1,800 до 1,87), некоторые из таких выделений имеют форму округлых микроконкреций (рис. 4), иногда образование железистых карбонатов отчетливо приурочивается к мельчайшим трещинам в породе.

Наряду с преобразованием обломочного материала вполне определенные изменения фиксируются и в характере растительного вещества, приотставшего в породах. В верхней зоне он представлен в различной степени гелефицированными обрывками тканей или неправильными сгустковыми выделениями. Полностью непрозрачный фюзенизированный материал встречается очень редко. В породах нижних зон растительный материал совершенно непрозрачен; это характерно как для обрывков тканей, так и для первично сильно гелефицированного вещества, пропитывающего породу.

Масштабы вторичных изменений пород во всех трех зонах разреза угленосной толщи определяются их размерностью: наиболее интенсивно они проявляются в гравелитах, средне- и крупнозернистых песчаниках; алевролиты и мелкозернистые песчаники изменяются значительно слабее, хотя общая направленность процессов в них та же — серицитизация и окварцевание. Данных о характере изменения глинистых пород в нашем распоряжении нет.

Все отмеченные особенности вторичных изменений в породах угленосной толщи Чаданского месторождения существенно отличны от эпигенетических изменений осадочных пород, возникающих под влиянием регионального метаморфизма. Они резко отличны от эпигенетических превращений в юрских отложениях других районов Тувинского прогиба, имеющих нередко значительно большую мощность и находящихся в то же время на более низких ступенях вторичных изменений. По своей специфике эти изменения весьма близки к процессам формирования вторичных кварцитов. Согласно представлениям Н. И. Наковника ⁽²⁾ они развиваются преимущественно в кислых и средних эффузивах, в меньшей степени в метаморфических и осадочных породах под влиянием гидротермального метасоматического воздействия небольших близких к поверхности внедрений кислой и средней магмы. Часто подобные изменения связываются с каналами, питающими излияния лав такого состава. Для вторичных кварцитов установлен ряд минералогических фаций, сменяющих друг друга по мере удаления от магматического очага: фация монокварцитов, фации высокоглиноземистых минералов (корунда, андалузита, алунита и др.), кварц-серицитовая фация и др. По минеральному составу первая и вторая фации измененных пород угленосной толщи Чаданского месторождения весьма близки к монокварцитовой и кварц-серицитовой фациям вторичных кварцитов, в то время как присутствие фаций высокоглиноземистых минералов в породах угленосной толщи не установлено. Подобная аналогия наводит на мысль о присутствии в районе Чаданского месторождения послеюрского внедрения кислых или средних изверженных пород, с воздействием которых и связаны изменения угленосных отложений.

Проявления послеюрской магматической деятельности в западной части Тувинского прогиба были ранее установлены рядом исследователей. Так, Г. В. Пинусом ⁽³⁾ было отмечено несколько точек излияния базальтовых лав в кайнозойское время на западе Тувы. В. И. Теодорович ⁽⁴⁾ в районе г. Шагонар, в непосредственной близости от Чаданского месторождения, установил интересный случай послеюрской гидротермальной деятельности, проявившейся в гематитизации, кальцитизации и эпидотизации среднеюрских угленосных пород. По мнению указанного автора, эти проявления не могут быть связаны с известными мелкими интрузиями кайнозойских базальтов.

В районе самого Чаданского месторождения проявления послепермского магматизма были отмечены А. Л. Лосевым, установившим по западной, северной и южной частям месторождения ряд тел ярко-красных и желтовато-красных порфиров и порфиритов. Их послепермский возраст определяется им по наличию активного контакта с пермскими отложениями. Одно из тел по западной окраине месторождения прорвано дайкой диабазов.

Приведенные в настоящей работе данные о наличии значительных вторичных изменений отложений угленосной толщи Чаданского месторождения свидетельствуют о присутствии здесь гипабиссального внедрения послепермских кислых или средних изверженных пород. Вполне возможно, что обнаруженные А. Л. Лосевым в районе месторождения тела кварцевых порфиров и порфиритов представляют ответвления этого более крупного внедрения. В таком случае вопрос о кислом характере пород последнего может быть решен довольно определенно. Несомненный интерес представляют встреченные одной из скважин диабазы. По-видимому, они прорывают гипотетическое тело кислых пород, а также отчасти и пермские отложения и по времени образования синхронны дайке диабазов, внедряющейся в кварцевые порфиры по западной периферии месторождения; сильная измененность диабазов связана, вероятно, с их аутометаморфизмом.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
20 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Тимофеев, ДАН, 120, № 5 (1958). ² Н. И. Наковник, Тр. ВСЕГЕИ, М., 1954. ³ Г. В. Пинус, ДАН, 84, № 2 (1952). ⁴ В. И. Теодорович, ДАН, 91, № 3 (1953).

Н. И. СЕМЕНОВИЧ

ТИПЫ СЛОИСТОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 20 IV 1959)

Слоистость донных отложений Ладожского озера впервые была описана Сильзенем ⁽¹⁾, который обнаружил ее в двух образцах грунта в центральной и южной частях озера.

Шостакович ⁽²⁾ анализировал слоистость ладожских грунтов (пелотомные срезы) как показатель изменения метеорологических условий за многолетний период. Он связывал толщину отдельных слоев, которые во всех случаях принимал за годовичные образования, с погодными условиями отдельных годов, обуславливающими, по его мнению, интенсивность отложения осадков на дне озера.

Во время экспедиционных работ на Ладожском озере в 1958 г. нами были собраны стратометром Перфильева колонки грунтов в различных частях озера.

На пелотомных срезах, сделанных из этих колонок, обнаружены слоистые текстуры, характерные типы которых приведены на рис. 1. Выделяются три типа слоистости.

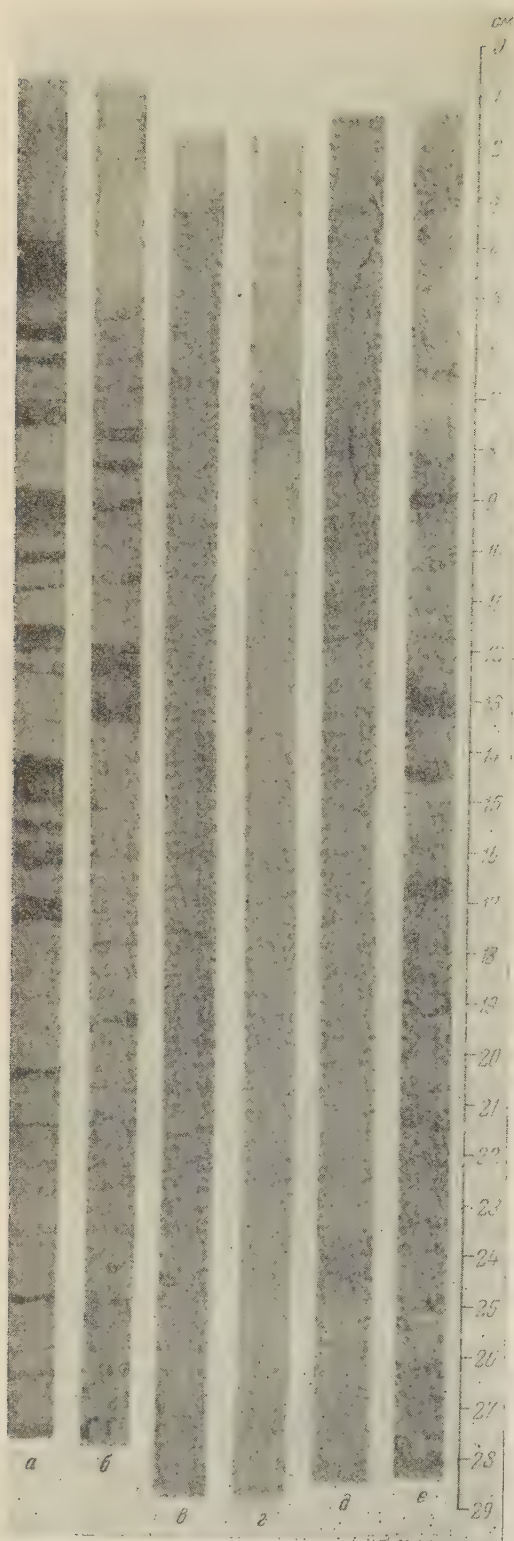
1. Слоистые илистые алевриты. Осадки серо-буроватого цвета с черными зернистыми включениями, которые на отдельных участках образуют ясно выраженную слоистость (рис. 1 е).

2. «Ленточные» глины (рис. 1 в—д) — глинистые отложения, характеризующиеся слоистостью, в которой прослойки с преобладанием глинистых частиц чередуются с прослойками, богатыми алевритами. Отложения этого типа, чрезвычайно плотные, слабо разбухают в воде и обладают незначительной гигроскопичностью (0,68—2,56%). Окраска их варьирует от серой до серо-буровой. Границы между отдельными прослойками не всегда четко выражены. Толщина отдельных прослоек колебалась от 0,1 до 2,5 мм. Толщина одной «пары» в среднем была около 2 мм. На некоторых срезах обнаружены широкие песчано-алевритовые прослойки (рис. 1 д).

В центральной части озера «ленточные» глины прикрыты довольно значительным слоем бурого ила, что, очевидно, обусловлено изменением характера седиментации от позднеледникового времени к современному (рис. 1 д).

В нашем материале максимальная толщина бурого ила равнялась 25,5 см. Осадки Ладожского озера с «ленточной» слоистостью очень сходны с таковыми Балтийского моря, описанными Грипенберг ⁽⁴⁾ и Игнатиусом ⁽⁵⁾. Первый из упомянутых авторов датирует эти отложения позднеледниковым периодом, второй относит их верхний слой к послеледниковому времени.

3. Слоистые глинистые илы. В большинстве пелотомных срезов из глинистых илов встречались бурые и черные прослойки, а также тонкая черная слоистость.



На срезе грунта из центральной части озера (рис. 1 *а*, *б*) нами была обнаружена своеобразная ритмическая слоистость типа наслоений Лизеганга. Она представлена в виде отдельных пачек по три прослойки и постепенно затухает к низу колонки.

Верхняя пачка черного цвета с зернистой структурой находится в слое бурого ила, ниже в сером глинистом иле расположены три пачки ярко-коричневого цвета, еще ниже — прослойки черного цвета.

Описанная выше макрослоистость, по терминологии Шемякина⁽³⁾, сочетается с тонкой микрослоистостью, что указывает на возможность возникновения разных систем наслоений в одном осадке.

Лизеганговская слоистость донных отложений озер ранее не отмечалась. Известен лишь один случай возникновения подобной слоистости в лаборатории, при окислении двухвалентного железа в образце диатомовой гиттии⁽⁷⁾.

При экспериментах по получению искусственных наслоений Лизеганга в цилиндрах, наполненных гелем кремнекислоты^(6, 8), подобная слоистость возникла по всей длине цилиндра за довольно короткий промежуток времени. Основываясь на этих данных, мы полагаем, что обнаруженная нами ритмическая слоистость в грунтах Ладожского озера не является годичной, а возникла в процессе диагенеза в толще осадка.

Рис. 1. Пелотомные срезы грунтов Ладожского озера. *а* — центральная часть озера, к западу от о. Восинак сари, глубина 102 м, верхняя половина колонки; *б* — та же колонка, нижняя половина; *в* — конец Якимварского залива, глубина 9 м; *г* — близ северного западного берега о. Валаам, глубина 37 м; *д* — к западу от о. Коневец, глубина 57 м; *е* — Волховская губа, глубина 17,5 м

К слоистости сезонного типа можно с большей уверенностью отнести лишь «ленточные» глины, которые, однако, вряд ли являются современными отложениями.

Лаборатория озероведения
Академии наук СССР

Поступило
15 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. К. Гильзен, Изв. Российск. Акад. наук, 12, № 18, 2161 (1918). ² И. В. Мол-
нов, Ладожское озеро, Л., 1945. ³ Ф. М. Шемякин, П. Ф. Михелев,
физико-химические периодические процессы, Изд. АН СССР, 1938. ⁴ S. Gripen-
berg, Fennia, 60, № 3 (1939). ⁵ H. Ignatius, Bull. Commiss. géol. Finlande, № 180
(1958). ⁶ E. R. Riegel, J. Phys. Chem., 35, № 6, 1675 (1931). ⁷ K. Sugawara,
J. Chem. Soc. Japan, 9, № 9 (1934). ⁸ O. F. Tower, J. Phys. Chem., 40, 599 (1936).

Н. В. ЛОГВИНЕНКО и Г. В. КАРПОВА

КОНКРЕЦИОННЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТАВРИЧЕСКОГО ФЛИША КРЫМА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 17 IV 1959)

Древнейшие отложения Крыма, для верхней части которых сейчас установлен⁽²⁾ верхнетриасовый (карнийский) возраст, представляют собой терригенный флиш, сложенный ритмически переслаивающимися песчаниками, алевролитами и аргиллитами^(3, 4).

При обычном двучленном строении ритмов первый элемент ритма представлен зернистыми породами (гравелит, песчаник, алевролит), второй (третий) — глинистыми и бескарбонатными (аргиллиты). Как первый, так и второй элементы ритма несут конкреционные образования, среди которых наблюдаются конкреции и конкреционные прослои. По основному минералу-конкрециообразователю различаются карбонатные (магнезиально-железистокарбонатные) и сульфидные конкреционные образования.

Сульфидные конкреции округлой формы до нескольких сантиметров в поперечнике, образованные пиритом, приурочены к зернистым породам первого элемента ритма, хотя в тонкорассеянном состоянии и в виде незначительных агрегатов неправильной формы пирит присутствует во всех породах (среднее содержание пирита в породах не превышает 1%).

Обычно песчаники с сульфидными конкрециями несут косую слоистость прибрежно-морского типа, которая продолжается в конкрециях без какого-нибудь нарушения. Так как сульфидные конкреции связаны с песчаными элементами ритма, то характерны они или для нормального флиша, где мощность первого элемента ритма не менее 20—30 см, или для песчаного флиша с возрастающими мощностями песчаников⁽³⁾.

Ритмы с песчаниками, несущими сульфидные конкреции, лишены карбонатных стяжений, и, наоборот, ритмы, несущие карбонатные конкреции, лишены сульфидных, а рассеянные сульфиды встречаются в небольших количествах.

Карбонатные конкреционные образования залегают обычно среди аргиллитов и глинистых алевролитов второго элемента ритма. Располагаются они чаще в верхней части глинистого слоя, ближе к контакту с песчаниками следующего элемента ритма, реже в средней и нижней части слоя. Иногда конкреции и конкреционные прослои приурочены непосредственно к контакту верхнего элемента ритма — глинистой породы — с первым элементом следующего ритма — песчаником, несущим обычно следы размыва (гieroглифы — слепки борозд размыва).

Конкреционные прослои, как правило, протягиваются на несколько метров, не обладая постоянной мощностью (от 0,01 до 0,15 м). Конкреционные стяжения эллипсоидальной, округлой или лепешковидной формы располагаются поодиночке и цепочками.

Количество карбонатных конкреционных прослоев и конкреций увеличивается с увеличением в разрезе роли глинистых пород. При значительной мощности глинистого элемента ритма он может нести несколько конкреционных прослоев или несколько цепочек конкреций, расположенных дру-

д другом — этажно. В аргиллитовых толщах без типичной ритмичности пространены крупные караваеобразные конкреции.

Наряду с резким обособлением конкреций и конкреционных прослоев между карбонатными образованиями и вмещающими породами иногда существуют и постепенные переходы, когда периферические части конкреций характеризуются большими величинами нерастворимых остатков, а сами конкреционные образования представляют собой алевролиты с базальным карбонатным цементом или карбонатные аргиллиты. На крупных карбонатных конкрециях и конкреционных прослоях иногда наблюдаются наплески и линзовидные образования с текстурой «cope-in-cope», мощность которых не превышает нескольких сантиметров.

Конкреционные карбонатные образования обычно темно-серого или черного цвета на свежем изломе, всегда в железистой рубашке, крепкие, темно-сернистые, с полураковистым изломом, с однородной текстурой. Никакой зональности в конкрециях не наблюдается. Однородность конкреций иногда нарушается незначительными яснокристаллическими выделениями пирита в центральной части и тонкими прожилками кальцита явно позднего образования.

Основная масса всех карбонатных конкреционных образований сложена мелкозернистым (пелитоморфным) или мелкозернистым магнезиально-железистым карбонатным минералом ряда магнезит — сидерит, у которого $M_o > 1,780$, а N_e колеблется в различных образцах от 1,572 до 1,619.

В химическом отношении конкреционные образования характеризуются значительным содержанием закисного железа, небольшими количествами окиси марганца и повышенным содержанием окиси кальция по сравнению с окисью магния. В большинстве образцов окиси кальция больше, чем окиси магния. Колебания химического состава (по 23 образцам) могут быть продемонстрированы следующими цифрами (спектральным методом обнаружена концентрация Mn, Co, P, Sr):

CaO	0,42— 9,01%	Уд. вес	2,82— 3,46
MgO	0,45— 5,77%	Пористость	0,3 — 3,40
FeO	6,24—40,20%		
MnO	0,06— 0,58%	CaCO ₃	3,54—25,81%
Fe ₂ O ₃	0,00— 1,28%	MgCO ₃	8,03—20,47%
Al ₂ O ₃	0,30— 2,24%	FeCO ₃	53,92—85,04%
P ₂ O ₅	0,18— 2,54%	MnCO ₃	0,01— 1,63%
CO ₂	1,46—29,31%		
S _{общ}	0,06— 3,21%		
C _{орг}	0,31— 0,96%		
Нераств. ост. 19,8—88,17%			

После пересчета результатов химических анализов на карбонатные составляющие становится очевидным, что карбонатная часть конкреций имеет сложный состав, однако данные оптического, термического и рентгеновского исследования свидетельствуют в пользу мономинеральности конкреций или, во всяком случае, в пользу однотипного характера основного конкрециообразователя во всех образцах.

Дополнительные термические исследования с целью установления примесей анкерита или кальцита дали отрицательный результат. Данные, имеющиеся в литературе, показывают, что превышение окиси кальция над окисью магния для железистых карбонатов ряда магнезит — сидерит не является редкостью (⁽¹⁾ и др.), несмотря на ограниченный изоморфизм кальция и железа (магния).

Данные рентгенооскопии сведены в табл. 1. Очевидно, что на рентгенограммах конкреций (образцы №№ 3001, 4/722, 10/2—3) самыми яркими являются линии, свойственные карбонатам типа сидерита с межплоскостными расстояниями 2,760, 2,119 и 1,716 Å, а характер дебаеграммы очень близок эталонной. Некоторые величины межплоскостных расстояний не-

№ линии	Сидерит (Михеев, 1957)		Сидерит—эталон		Образец № 3001		Образец № 4/722		Образец № 10,2—3		Магнетит (Михеев, 1957)	
	I	$\frac{d}{n}$, Å	I	$\frac{d}{n}$, Å	I	$\frac{d}{n}$, Å	I	$\frac{d}{n}$, Å	I	$\frac{d}{n}$, Å	I	$\frac{d}{n}$, Å
1	6	3,592	4	3,600	4	3,564		—	6	3,555	2	3,555
2	1	3,330	1	3,308	1	2,292	3	3,331	3	3,292		—
3	3	3,077	3	3,047	3	3,047	4	3,103	4	3,047	1	3,047
4	10	2,791	9	2,791	10	2,760	10	2,760	10	2,760	10	2,73
5	1	2,572	1	2,576	1	2,552	1	2,522	1	2,552	5	2,50
6	5	2,340	6	2,330	6	2,327	7	2,321	6	2,327	4	2,31
7	6	2,127	7	2,127	7	2,119	7	2,119	7	2,119	9	2,10
8	6	1,966	6	1,963	6	1,957	7	1,930	6	1,930	6	1,92
9	—	—	1	1,901	1	1,901	1	1,901	1	1,900	1	1,87
10	5	1,791	4	1,798	4	1,781	4	1,778	4	1,781	2	1,76
11	8	1,728	9	1,728	9	1,716	9	1,716	9	1,716	10	1,69

Примечание. В таблице приведены только характерные линии, необходимые для идентификации минерала — конкрецисобразователя. Режим рентгенокопии: Fe-анткатод, без фильтра. $D=57,3$ мм; 30 кв, 2,5 ма.

сколько сдвинуты от сидерита к магнетиту, что вполне согласуется с промежуточным положением сидероплезита и пистомезита. Линий кальцита нет.

Таким образом, карбонатные конкреционные образования таврического флиша состоят из магнезио-сидерита (сидероплезит, реже пистомезит). Кальциевая составляющая (CaCO_3) входит в виде изоморфной примеси в состав магнезио-сидеритов, как и MnCO_3 .

Таблица 2

Минералогическая характеристика конкреций (по 41 образцу)

$\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{FeCO}_3$	Оптич. характер.	Термическая характеристика, °C				Минерал-конкрециообразователь
		экзоэфф.	эндоэфф.	экзоэфф.	экзоэфф.	
1:3:24; 1:0,5:3,5 1:0,8:2,1	$1,619 > N_e > 1,593$ $N_e = 1,587 \pm 0,001$	415—510 500	530—580 580—590	610—715 640—715	750—850 —	Сидероплезит Пистомезит

Состав конкреций весьма выдержан по разрезу, что свидетельствует о стабильности условий осадкообразования и диагенеза на протяжении всего времени образования таврического флиша.

Конкреции, где главным конкрециообразователем является магнезиально-железистый карбонат типа сидероплезита или пистомезита, установлены в мелководных отложениях переходного типа полифациальных угленосных толщ карбона и перми, в терригенном нижнемеловом флише Западных Карпат⁽⁶⁾ и во многих других отложениях.

Конкреции и конкреционные прослои карбонатного состава из таврического флиша Крыма образовались в морских терригенных илах, богатых органическим веществом и железом (так называемая сидеритовая фация*) в стадию диагенеза осадка в результате перераспределения вещества. Одной из главных причин образования карбонатов является дегазация осад-

* Мы вообще против выделения особых геохимических фаций. Фации едины и должны иметь всестороннюю характеристику, в том числе и геохимическую. Упоминание о геохимических фациях в нашей статье — только дань традиции. Описанная «сероводородная фация» отличается от известных уже в литературе тем, что сероводородное заражение придонных вод было только временным.

ив (5), а сами конкреции возникли на путях дегазации (плоскости напластования, граница пелитовых и зернистых пород).

Материал для образования пиритовых конкреций генерировался также морских терригенных илах в стадию диагенеза (так называемая сульфидная, или сероводородная, фация *). Судя по косой слоистости песчаников, осевших конкреции, в момент образования осадков динамика вод была достаточно активной и придонные слои снабжались кислородом. Образование сероводорода происходило во время накопления глинистого осадка в ре-

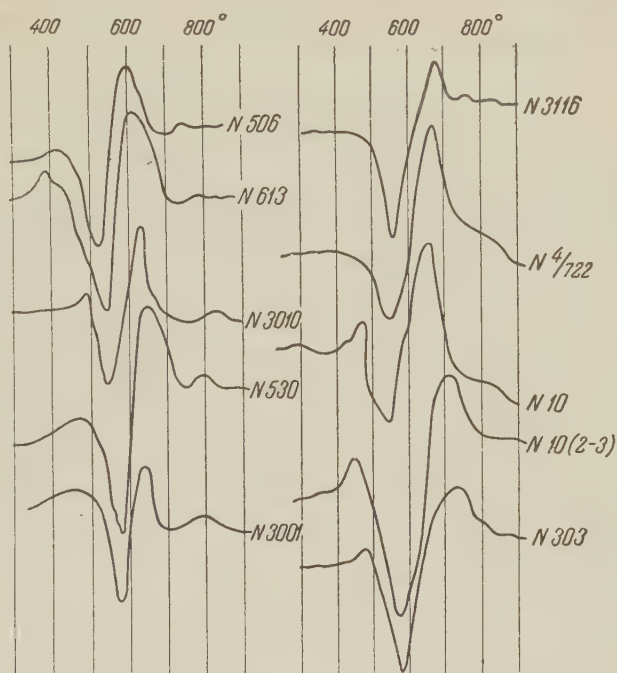


Рис. 1. Кривые нагревания конкреций из таврического флиша Крыма. Режим термического анализа: v — 10—15°/мин; эталон — MgO

зультате гниения органического вещества и деятельности сульфатредуцирующих бактерий.

Придонные слои воды могли также локально обогащаться сероводородом, о чем свидетельствует почти полное отсутствие бентонных организмов. В последующее время периодически возникавшие течения приводили к ликвидации сероводородного заражения и даже к размыву осадков, а далее к отложению осадков следующего ритма. Из глинистых осадков сероводород затем мигрировал в песчаные коллекторы (слои первого — последующего — элемента ритма). В результате взаимодействия сероводорода и железа на более позднем этапе диагенеза возникали пиритовые конкреции.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
17 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Д. Дэна и др., Система минералогии, 2, полутом 1, ИЛ, 1953. ² Геологическое строение СССР, 1, Стратиграфия, М., 1958. ³ Н. В. Логвиненко, Г. В. Карпова и др., ДАН, 121, № 3 (1958). ⁴ Н. В. Логвиненко, Г. В. Карпова и др., ДАН, 124, № 4 (1959). ⁵ Н. М. Страхов, Сборн. Образование осадков в современных водоемах, гл. III, Изд. АН СССР, 1954. ⁶ W. Narebski, Archivum Mineralogiczne, 21, zeszyt 1, 1957.

* См. подстрочное примечание на стр. 138.

А. И. ЦВЕТКОВ, Е. П. ВАЛЬЯШИХИНА и А. Д. ЛАСЬКОВА

НОВОЕ В ТЕРМОГРАФИИ ГИББСИТА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 9 V 1959)

Общеизвестно, что на термограммах трехводного гидрата глинозема — гиббсита, кроме главного пика дегидратации ($300\text{--}350^\circ$), часто присутствует еще эндотермический пик разложения моногидрата — бёмита ($500\text{--}550^\circ$). Естественный в связи с этим вопрос — каким образом в пробе оказался бёмит — до сих пор не получил решения. Здесь допустимы разные возможности: первичное загрязнение образца бёмитом ⁽¹⁾, возникновение его в качестве промежуточной фазы при дегидратации гиббсита ⁽²⁻⁵⁾, образование за счет аморфной $\text{Al}(\text{OH})_3$, присутствующей вместе с гиббситом ⁽¹⁾, разложение примеси байерита ⁽⁶⁻⁹⁾. В частности, Шашвари и Залаи ⁽¹⁰⁾ высказано мнение, что в хорошо окристаллизованных гиббситах бёмит может получаться при нагревании вследствие повышения в отдельных участках кристаллов, при их дегидратации, давления водяного пара; иначе говоря — благодаря созданию местных гидротермальных условий, в которых, как известно ⁽¹¹⁾, бёмит легко образуется.

Нам казалось, что последнее предположение не лишено оснований, тем более, что в личной практике нам приходилось иметь дело с хорошо образованными стеклянно-прозрачными кристаллами гиббсита, которые на термограммах давали отчетливый бёмитовый эффект. Поэтому, считая вопрос о бёмите в данном аспекте принципиально важным, мы попытались проверить экспериментально предположение о возникновении его благодаря созданию в кристаллах локальных гидротермальных условий. При выборе условий опыта мы руководствовались следующим простым соображением: если при нагревании гиббсита на воздухе бёмит действительно образуется предполагаемым способом, то должна существовать определенная зависимость между степенью дисперсности гиббсита и размерами бёмитового пика на его термограмме. Последний должен уменьшаться вплоть до полного исчезновения с уменьшением величины кристаллических частиц гиббсита, или, что то же, параллельно механическому раздроблению его. Следовательно, нужно было сравнить термограммы различно растертого гиббсита, зарегистрированные в одинаковых условиях, и в случае последовательного уменьшения или исчезновения бёмитового пика на них считать, что проверяемое предположение подтверждено экспериментально.

Подобному испытанию мы подвергли гиббсит Журавлинского месторождения (Южный Урал), для которого зарегистрировали дифференциальные кривые нагревания в сопряжении с кривыми изменения веса после 2-, 6- и 12-часового растирания. Для проверки воспроизводимости кривых каждый опыт, начиная с растирания, был повторен дважды. Результаты приведены на рис. 1.

Полученные термограммы оказались своеобразными в ряде отношений. Кроме данных, отвечающих на поставленный вопрос, они обнаружили ряд специфических видоизменений, которые, будучи связанными с дисперсностью материала, приобретают особенный интерес и потому должны быть отмечены и обсуждены.

В отношении бёмитового эффекта термограммы показывают, что растирание кристаллов действительно приводит к его исчезновению (на термограммах образцов, растиравшихся 2 часа, он еще чувствуется, на всех последующих его нет) и, таким образом, подтверждают предположение Шашвари и Залаи (¹⁰).

Что касается других особенностей термограмм, то здесь прежде всего, как и в случае растертых слюд (¹², ¹³), монтмориллонитов, каолинитов и других слоистых минералов глин (¹⁴), отображается интенсивное поглощение образцом воды при его растирании и изменение характера ее выделения при нагревании. Удаление ее во все возрастающем масштабе начинается по мере увеличения степени дисперсности образца, при все более низких температурах, что соответственно видоизменяет кривую потери веса и приводит к раздвоению и растягиванию главного пика дегидратации на дифференциальной кривой нагревания. Одновременно с этим обнаруживается и по мере растирания усиливается проявление экзотермического пика, следующего непосредственно за дегидратацией (360°). Этот пик еще никем не отмечался. По-видимому, его природа аналогична природе экзотермического пика гидратов окиси железа, но проявлена она гораздо менее резко. Следует отметить, что как непосредственно вслед за этим пиком, так и до него образцы оказываются рентгеноаморфными.

Особенно поразительным, однако, является то, что слабый экзотермический пик при 850° (¹), связанный с фазовым превращением безводной Al_2O_3 , по мере увеличения растертости материала начинает увеличиваться и дополняется предшествующим ему эндотермическим прогибом. Самое же замечательное здесь заключается в том, что с этой системой эндо-экзотермических пиков связывается удаление довольно значительных количеств воды (5—6%), неизменно фиксируемое кривой изменения веса.

Таким образом, степень дисперсности гиббсита чрезвычайно сильно скажется на характере и интенсивности его фазовых превращений при нагревании, что находится в противоречии с общепринятыми представлениями, и в частности с высказыванием Маккензи (¹), который специально подчеркнул, что изменение размеров частиц гиббсита не влияет на характер его дегидратации.

Пытаясь выяснить природу происшедших в нашем случае фазовых превращений, мы неоднократно производили рентгеносъемку проб гиббсита при 400, 700 и 1000°, полагая, что для чрезвычайно высокодисперсного материала только эта методика может дать надлежащие результаты. Однако большего успеха мы здесь не достигли. Пробы 400 и 700° во всех случаях оказались рентгеноаморфными, и лишь проба при 1000° дала отчетливые линии $\gamma-Al_2O_3$. По этим данным получается, что 5—6% воды, удерживаемой



Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания (а, а') и сопряженные с ними кривые изменения веса (б, б') гиббсита Журавлинского месторождения (Южный Урал); 1 — исходный образец, 2—4 — тот же образец после предварительного растирания в течение 2, 6 и 12 час. соответственно

до 800—900°, связаны с рентгеноаморфным веществом, и лишь при образовании отчетливо кристаллической γ - Al_2O_3 (экзотермический эффект 900°) эта вода удаляется. Однако утверждать, что дело обстоит именно так, нет достаточных оснований, так как имеющиеся данные явно недостаточны.

В связи с этим мы обратились к литературным источникам в поисках аналогичных явлений. Оказалось, что нечто похожее было зафиксировано Маккензи ⁽¹⁾ для некоторых гелей гидрата глинозема. В тех случаях, когда названный автор получал эти гели на основе раствора сульфата алюминия, осаждая гидрат окиси едким натром, то после 2-часовой выдержки при 17° и конечном значении $\text{pH} < 7$, такой гель давал на термограмме систему пиков, подобную таковой наших растертых образцов гиббсита, но только при несколько более высоких температурах: 900 — 1000° и в обратном чередовании пиков (экзо-эндотермический). Появление этой системы пиков автор объяснил предположительно присутствием в осадке наряду с гидратом окиси основного сульфата алюминия.

Поскольку в наших растертых образцах гиббсита присутствие сульфата исключено, а, вместе с тем, полученные Маккензи эффекты при 900—1000° для сульфата алюминия мало вероятны, мы считаем, что отнесение их на счет основного сульфата выглядит неправдоподобно. Рассматриваемая система пиков, несомненно, обусловлена самим веществом окиси алюминия, но не вполне ясно, почему она проявляется не всегда. По-видимому, данное явление связано с особым физическим состоянием окиси алюминия, полученной из геля, возможно с чрезвычайно высокой степенью дисперсности ее, обуславливающей появление в веществе избыточной энергии возбужденного состояния ⁽¹⁵⁾. Здесь нужны дополнительные исследования.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
7 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Mackenzie, The differential thermal Investigation of Clays, London, 1957.
² H. Achenbach, Chem. Erde, 6, 307 (1931). ³ W. L. Bragg, Atomic Structure of Minerals, N.Y., 1937. ⁴ К. М. Феодотьев, В кн. Акад. Д. С. Белянкину к 70-летию и 45-летию научн. деят., Изд. АН СССР, 1946, стр. 484. ⁵ Д. С. Белянкин, В. П. Бутузов, К. М. Феодотьев, Проблемы советского почвоведения, Сборн., 15, 1949, стр. 18. ⁶ K. Sasvari, A. Hegedűs, Magyar Kem. Folyóirat., 60, 11, 333 (1954). ⁷ Chang-Yaan-Lung, Sci. sinica, 6, № 3, 501 (1957). ⁸ F. Lippman, Heidelberg Beitr. Min., 3, 219 (1952). ⁹ T. Gedeon, Acta Geol. Acad. Sci. Hung., IV, 95 (1956). ¹⁰ K. Sasvari, A. Zalai, Acta Geol. Acad. Sci. Hung., IV, 415 (1957). ¹¹ A. W. Lambengayer, R. S. Weisz, J. Am. Chem. Soc., 65, 2, 247 (1943). ¹² R. Mackenzie, A. Milne, Min. Mag., 30, 222 (1953). ¹³ А. И. Цветков, Е. П. Вальяшихина, Тр. Инст. геол. рудн. месторожд., петрограф., минерал. и геохим. АН СССР, 4, 1 (1956). ¹⁴ Н. И. Горбунов, Н. А. Шарина, В кн. Исследование и использование глин, Львов, 1958, стр. 108. ¹⁵ А. В. Николаев, Тр. 3-го Сов. по эксперимент. петрографии и минералогии, Изд. АН СССР, 1940, стр. 21.

М. В. КУЛИКОВ

О ЗООГЕОГРАФИЧЕСКОМ РАЙОНИРОВАНИИ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ
КАЗАНСКОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 28 V 1959)

Казанское эпиконтинентальное море занимало обширную территорию Русской платформы. И только на севере узким проливом оно соединялось с открытым бореальным морем. Незначительные морские глубины, изрезанные берега, образующие бухты и теплый умеренный климат — все это оказало существенное влияние на химический состав морской воды, а следовательно — и на характер морских осадков. Среда обитания оказала существенное влияние на состав животного мира и его расселение в этом специфичном бассейне.

А. В. Нечаев⁽¹⁾, изучавший фауну из отложений казанского яруса Русской платформы, в своих работах обратил внимание на специфический состав пород и распространение фауны в пределах казанских отложений, представленных в морской фации. Им выделен ряд зоогеографических областей, в том числе северная зоогеографическая область, отличающаяся от других областей обликом своей фауны. В пределах этой области нами на протяжении последних лет изучалась фауна, географическое распространение которой на севере Русской платформы является более или менее установленным. Это дает основание произвести более детальное зоогеографическое деление северной зоогеографической области, существовавшей в казанский век, на зоогеографические районы, как мы именуем такие подразделения.

Подразделение на зоогеографические районы проведено нами на территории от западного склона южного Притиманья на востоке до бассейна р. Северной Двины на западе, Сухонского вала на юге и материковой частью Русской платформы (без Канина полуострова) на севере. В пределах этой обширной территории за последние 10—12 лет проведены геологические исследования и пробурены скважины, которые значительно дополнили наши сведения о составе морской фауны казанского яруса. Собран большой материал по составу фауны, который позволяет в пределах этой части казанского моря выделить четыре зоогеографических района: Вымьский, Пинежский, Важский и Сухонский.

Вымьский зоогеографический район включает выходы казанских отложений, развитых в бассейне р. Выми и ее притоков. Этот участок дна казанского моря в казанский век испытывал неоднократные поднятия и погружения, на что указывает чередование морских слоев с фауной с прослоями красноцветов. О прибрежном характере этого участка моря свидетельствует состав пород и окатанность створок раковин.

Состав фауны Вымьского зоогеографического района специфический. Преобладают пелециподы, встречаются они в большом количестве, раковины часто достигают крупных размеров. Гастроподы менее разнообразны и характеризуются часто местными видами, не встречающимися в других местах казанского моря. Скафоподы редки и не создают фона моллюсковому комплексу. Наутилоидеи почти полностью отсутствуют. Среди брахиопод

полностью отсутствуют крупные *Aulosteges*; много мелких продуктид, главным образом принадлежащих к *Canocrinella*. Спирифеиды также почти полностью отсутствуют. Найдены лишь разрозненные створки раковин, принадлежащих к одному из видов *Licharewia*. Мшанки редки, их сетчатая ткань тонкая. Почти полностью отсутствуют ветвистые мшанки. Виды пелеципод, как *Pseudomonotis*, или брахиопод, как *Canocrinella*, местами имеют массовые скопления.

Пинежский зоогеографический район, выделенный нами ⁽²⁾ еще в 1937 г., включает выходы казанских отложений, развитых в бассейне рр. Пинеги, Кулоя и среднего течения р. Ваеньги. Этот участок казанского моря в казанский век был, вероятно, проливом, соединяющим на севере казанское море с бореальным морем. Близость нормального морского бассейна оказала существенное влияние на состав придонной морской фауны. На площади этого района росли небольшие рифы, содержащие свои поселения фауны. Например пинежские рифы имеют существенно отличный состав фауны от таковой кулойских рифов. Литологический состав пород в этом районе меняется от глинистых внизу к карбонатным вверх.

Пинежский зоогеографический район характеризуется брахиоподовым обликом фауны. В этом районе брахиоподы имеют широкое распространение, а среди последних особенно много представителей из сем. спириферид (*Licharewia*, *Pernispirifer*, *Blasispirifer*). Среди продуктид особенно часто и в большом количестве встречаются *Linoproductus* и *Canocrinella*. В пределах северной области только в Пинежском зоогеографическом районе встречаются крупные *Aulosteges* и *Athyris*. Большое разнообразие сетчатых и ветвистых мшанок. Последние образуют крупные колонии. Моллюски здесь играют подчиненную роль. Из них чаще встречаются пелециподы и значительно реже гастроподы. Среди головоногих основная масса наутилоидей описана М. В. Кругловым из этого зоогеографического района. Встречаются в небольшом количестве одиночные кораллы и морские лилии. Таким образом, по разнообразию фауны Пинежский зоогеографический район является наиболее богатым. Здесь были наиболее благоприятные условия для ее роста и расселения, на что указывает присутствие рифовых тел. К тому же эта часть казанского моря являлась своего рода каналом, по которому шло проникновение бореальных форм и обратная миграция из казанского моря в открытый морской бассейн.

Важский зоогеографический район охватывает территорию к западу от р. Северной Двины. В этот район включены выходы казанских отложений, развитых в бассейне р. Ваги. Они представлены в карбонатной, важской фации, стратиграфическое положение которой в разрезе казанских отложений севера Русской платформы долгое время было неопределенным.

Важский зоогеографический район характеризуется преобладанием пелеципод. Небольших размеров раковины двухстворчатых моллюсков имели густые поселения, на что указывает их массовое скопление в породе. Гастроподы там встречаются значительно реже. Брахиоподы, столь богато представленные в Пинежском зоогеографическом районе, здесь встречаются редко и имеют незначительный видовой состав. Мшанки не достигали крупных размеров, а фораминиферы, по мнению К. В. Миклухо-Маклай, имеют существенно иной облик. Такой комплекс организмов, обитавших на карбонатном субстрате в условиях спокойных вод, указывает на неблагоприятную обстановку для развития всего многообразия морских беспозвоночных животных. Несмотря на карбонатность пород, содержащих органические остатки, скелет (раковина) животных не толстый. Видимо, при жизни организмы не могли использовать насыщенность морской воды солями кальция для укрепления своего скелета.

При значительном сходстве пелеципод Важского зоогеографического района мы не можем объединить его с Вымьским, потому что в последнем фауна в целом имеет свои отличительные черты, присущие только этому

району, геологическая история которого существенно отличается от таковой в момент отложения осадков важской фации.

Сухонский зоогеографический район включает территорию, которая в настоящее время известна под названием Сухонского вала, а также бассейн р. Тоймы. Казанские отложения здесь не выходят на дневную поверхность. Они закрыты мощным плащом осадочных отложений верхней перми и нижнего мезозоя. В пределах Сухонского вала пробурено значительное количество скважин с полным отбором керна, материал которого детально просмотрен и из которого произведено определение фауны. Нижняя часть казанского яруса здесь представлена глинистыми породами, а верхняя — карбонатными.

Сухонский зоогеографический район отличается очень бедным составом фауны. Здесь в основном встречаются два вида брахиопод — *Rhynchopora geinitziana* Vern. и *Cancrinella cancrini* Vern. Очень редко встречаются *Dielasma elongatum* Schloth., *Licharewia stuckenbergi* Netsch. Здесь пока имеются редкие находки пелеципод. Мшанки представлены сетчатыми формами с очень тонким скелетом.

Сухонский зоогеографический район принадлежал, видимо, к лагунной части казанского моря, где отлагались вначале тонкие глинистые частицы, образующие взмученный очень вязкий субстрат, на котором не могли обитать сидячие формы. К этим условиям приспособились только два упомянутых нами вида брахиопод, которые имели большое количество особей. Это подтверждается находками раковин в породе, которую в отдельных прослойках они переполняют. Совместное сожительство *Rhynchopora geinitziana* Vern. и *Cancrinella cancrini* Vern. продолжалось здесь в течение всего казанского века, потому что и в карбонатных породах верхнеказанского подъяруса встречается тот же комплекс форм. Эти два вида создают фон Сухонскому зоогеографическому району.

Таким образом, в пределах Северной зоогеографической области самые неблагоприятные условия для обитания фауны оказались в Сухонском зоогеографическом районе.

Отложения казанского яруса Русской платформы, содержащие в большом количестве органические остатки, очень часто хорошей сохранности, но еще недостаточно полно изученные, несомненно и в дальнейшем будут привлекать внимание исследователей. Специфический характер казанского моря с его фауной при детальном изучении всего комплекса осадков и включенных в них организмов принесет много интересных выводов, связанных с историей развития бассейна и его фауны.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
27 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Нечаев, Геология России, 2, V, 3, 1921. ² М. В. Куликов, Бюлл. МОИП, отд. геол., 15, № 2 (1937).

А. Г. РОДИНА

БАКТЕРИОПЛАНКТОН ЗОН ЗАРОСЛЕЙ В ОЗЕРАХ — КОРМОВАЯ БАЗА ВОДНЫХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 30 IV 1959)

Заросли водных растений в озерах являются продуктивнейшими зонами, в которых выкармливаются большие количества различных беспозвоночных, служащих пищей рыбам; здесь питается молодь и сюда вследствие обилия подходящей для них пищи заходят питаться и взрослые рыбы.

К факторам, обуславливающим высокую продуктивность зон зарослей, относят: повышенное содержание органических веществ и детрита, благоприятный температурный и кислородный режим, ослабленное действие волны. Микробиологические исследования, проведенные в 1958 г. на девяти озерах Приладожья, показали, что к перечисленным условиям должно быть добавлено обилие в этих биотопах бактериальной пищи, доступной для беспозвоночных. Содержание бактериопланктона значительно повышено в зарослях по сравнению с откры-

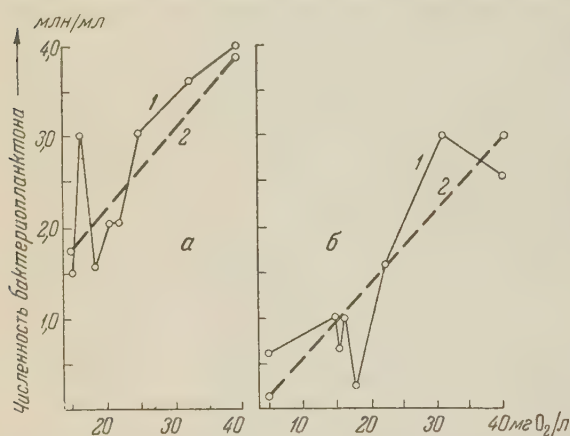


Рис. 1. Численность бактериопланктона и содержание органических веществ в зарослях (а) и в открытом озере (б)

той водой, так как все указанные факторы благоприятствуют развитию бактерий в этих зонах. Обогащены бактериями вследствие постоянного поступления свежего детрита и грунты зон зарослей.

Взятые одновременно в открытой части озер и в зарослях различных растений (хвощей, тростников, камышей, гречихи) пробы показали, что общая численность бактериопланктона (определяемого методом ультрафильтрации) всегда выше в зарослях: в одних озерах — в 3 раза, в других в 2,5 раза, иногда меньше (табл. 1). Густые заросли более благоприятны для развития бактериопланктона. В одном и том же озере (оз. Отрадное, табл. 1) соотношение численности бактериопланктона в зарослях и в открытом озере было различно в зависимости от характера зарослей и метеорологических условий, но общая закономерность выявилась четко. Еще более значительно различие в биомассе бактериопланктона.

Выяснение соотношения между содержанием органических веществ и развитием бактериопланктона позволяет сделать вывод о прямопропорциональной зависимости между ними. Содержание органических веществ полнее характеризуется величинами бихроматной окисляемости. Для общей характеристики этого соотношения при разнообразии полученных данных

как вследствие варьирования условий в отдельных биотопах, так и в результате случайных отклонений, вызванных в отдельных случаях погрешностями метода исследования, было проведено сглаживание по прямой (наиболее элементарный прием сглаживания). Полученные прямые (рис. 1) четко показывают зависимость развития бактерий от содержания органических веществ. Сравнение прямых показывает значение и других условий, благоприятных для развития бактерий: при одной и той же окисляемости численность бактериопланктона выше в зарослях. С повышением содержания органических веществ в воде возрастание численности бактериопланктона происходит более интенсивно в зарослях, что говорит о том, что здесь в зарослях имеются более благоприятные условия для использования бактериями органического вещества.

Для бактериопланктона зарослей характерно разнообразие форм. По данным микроскопии пластинок обрастания и ультрафильтров, через которые фильтровалась вода для прямого счета, составлены схемы состава бактериопланктона для открытой воды и для зарослей хвощей и тростников по оз. Отрадное. Эти схемы (рис. 2) показывают, что в зарослях групповой и видовой состав бактериопланктона значительно богаче, чем в открытой воде. В зарослях в обилии развиваются разнообразные дрожжи, азотобактер (что отмечалось и ранее (¹, ²)), различные бесцветные и пурпурные серобактерии, масса разнообразных палочек, кокков, нитевидных бактерий и др. Многочисленны были следующие виды серобактерий: *Beggiatoa alba*, *B. minima*, *B. drachnoidea*, *Thiocystis violacea*, *Lampro-*

Таблица 1
Численность и биомасса бактериопланктона в зарослях и в открытом озере

Название озера	вид зарослей	Заросли					Открытая вода								
		т-ра, °С	рН	О ₂ , % насыщ.	окисляемость, мг О ₂ /л		бактериопланктон	т-ра, °С	рН	О ₂ , % насыщ.	окисляемость, мг О ₂ /л		бактерио- планктон		
					перман- ганат	бихро- мат					млн/мл	мг/л	перманга- нат	бихромат	млн/мл
Отрадное	Тростники	16,1	7,1	98,1	5,20	17,8	1,46	5,96	16,1	7,2	96,1	5,2	16,26	0,69	1,3
	"	17,1	7,0	96,2	5,36	17,81	1,60	7,06	17,7	7,22	99,5	5,36	17,8	0,34	0,65
	"	15,5	6,9	89,4	7,20	20,8	2,10	5,58	16,0	7,0	88,0	5,6	16,8	1,04	1,60
	"						3,30	18,10						1,60	2,40
	Гречиха	15,8	6,95	86,3	6,88	20,0	2,10	12,60	16,0	7,0	88,0	5,6	16,8	1,04	1,60
	Хвощи	12,5	5,9	32,4	56,00	84,0	2,74	10,20	16,0	7,0	88,0	5,6	16,8	1,04	1,60
	Камыши	16,0	6,95	88,4	6,72	16,8	3,04	19,87	16,05	7,02	91,5	5,36	15,2	0,98	1,50
	Тростники	16,8	6,8	96,4	1,44	6,23	1,5	17,2	17,2	6,9	97,6	1,44	6,23	0,56	1,30
	"	17,4	7,2	97,7	7,36	24,1	3,09	17,98	17,3	7,02	92,1	5,92	23,37	1,60	7,36
	Гусиное	23,2	6,65	95,3	20,16	37,6	3,88	27,44	22,4	6,62	92,4	24,8	20,0	2,60	5,64
Нарядное															
Судаковское	"	17,0	6,8	82,7	18,90	34,7	3,67	10,72	18,0	7,4	93,7	17,92	34,7	3,02	9,02

cystis roseapersicina, *Thiocapsa roseapersicina*, *Thithese gelatinosa*, *Rhabdochromatium gracile*, *Rh. fusiforme*, различные виды *Chromatium*.

Массовое развитие серобактерий показывает, что в зарослях в больших размерах идет синтез белка этими автотрофами. Вопрос о размерах синтеза белка автотрофными бактериями, которыми далее питаются кормовые беспозвоночные, имеет для теории продуктивности немаловажное значение.



а



б



в

Рис. 2. Состав бактериопланктона (схема). а—в открытом озере, б — в зарослях хвощей, в — в зарослях тростников

или нескольких десятков клеток и доходить до сотен клеток. Размеры таких колоний достигают 100 μ . Колонии состоят в подавляющем числе из клеток одного вида. Образование микробами таких микроколоний облегчает питание ими водных животных. Высокое пищевое значение азотобактера, дрожжей и ряда палочек для планктонных и донных животных было установлено нами ранее (3-5). При вскрытии разных водных животных из зарослей (различных рачков и моллюсков) в передних отделах их кишечника постоянно оказывались скопления заглоченных серобактерий. В задних же отделах кишечника эти микроорганизмы не были находимы, что указывает на их полную перевариваемость. Можно считать, что развивающийся в больших количествах в зарослях бактериопланктон состоит в массе из видов, являющихся высокопитательными для водных животных, и служит кормовой базой, на которой выкармливается зоопланктон. Образование бактериями в этих затишных биотопах скоплений облегчает зоопланктону ис-

Определение первичной продукции водоемов не может быть правильно решено без учета размеров создания белка бактериями-автотрофами, на что мы уже указывали ранее (6). И хотя размеры эти пока не могут быть точно определены, массовое развитие серобактерий в зарослях (биомасса до 14 мг/л) позволяет полагать роль их в этом процессе существенной.

Для зон зарослей характерны более крупные размеры клеток и палочковидной, и кокковой флоры. Это обстоятельство и обилие крупных клеток (дрожжей, азотобактера, серобактерий) приводит к тому, что биомасса бактериопланктона выше в зарослях в 4, 5, 10 и 14 раз по сравнению с открытым озером.

Для микроорганизмов зарослей характерно образование микроколоний. На мембранных фильтрах, через которые профильтрованы небольшие количества воды, оказывается огромное количество микроколоний. Можно говорить, что подавляющее количество бактериопланктона в зарослях оказывается в микроколониях. Микроколонии могут состоять из одного

пользование их в пищу. В грунтах, обогащенных растительным детритом, находятся огромные количества бактерий, которые служат одним из основных источников питания донной фауны.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
20 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. С. Дмитриев, Тр. АН ЛатвССР, 7 (1958). ² А. Г. Родина, ДАН, 25, 5 (1939). ³ А. Г. Родина, ДАН, 29, 3 (1940). ⁴ А. Г. Родина, Микробиология, 17, 3 (1948). ⁵ А. Г. Родина, ДАН, 67, 6 (1949). ⁶ А. Г. Родина, Тр. пробл. и темат. совещ. Зоол. инст. АН СССР, 1 (1951).

К. А. ГАР, Н. В. ЕВТЕЕВА и Е. И. АНДРЕЕВА

О ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ δ -ИЗОМЕРА И СМЕСЕЙ
 δ - И γ -ИЗОМЕРОВ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАНА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 5 V 1959)

Исключительно высокие инсектицидные свойства γ -изомера гексахлорциклогексана послужили основой для производства ряда инсектицидных препаратов на основе гексахлорциклогексана, употребляемых для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и для ветеринарной и санитарной дезинсекции. Технический гексахлорциклогексан (гексахлоран) содержит 6 изомеров, причем содержание γ -изомера, практически только единственного инсектицида, составляет 10—12%. Содержание α -изомера составляет 67—70%, β -изомера 5—6% и δ -изомера 6—8%.

За последнее время разработано много способов обогащения гексахлорциклогексана γ -изомером, при которых в большинстве случаев обогащение осуществляется путем выделения из технического продукта нетоксичных изомеров с помощью экстракции органическими растворителями. Выделяемые нетоксичные изомеры используются или могут быть использованы в качестве сырья для производства других хлорсодержащих инсектофунгицидов, а технический γ -изомер с различной степенью обогащения используется для производства инсектицидных препаратов, которые отличаются более высокой инсектицидной активностью и меньшим отрицательным влиянием на вкусовые качества урожая обрабатываемых плодовых и овощных культур, по сравнению с техническим гексахлораном.

Особенно большое значение и значительную ценность имеют обогащенные γ -изомером препараты при использовании их для обработки семян сельскохозяйственных культур в случае, когда важно нанести на семена достаточное количество инсектицида в небольшом объеме препарата.

Однако отмечалось, что при использовании препаратов на основе чистого γ -изомера получаемый эффект, в пересчете на единицу γ -изомера, был меньше, чем от технического или малообогащенного препарата (¹).

Эти наблюдения а, также гипотеза К. А. Гара о механизме отравления животных гексахлорциклогексаном (²) побудили нас произвести более полное исследование остальных изомеров гексахлорциклогексана, и, в частности, исследование их фунгицидной и бактерицидной активности.

Полученные результаты оказались весьма интересными и показали необходимость дальнейшего изучения вопроса.

В первых опытах были проверены фунгицидные и бактерицидные свойства α -, β -, δ - и γ -изомеров гексахлорциклогексана; при этом было установлено, что α - и β -изомеры практически не обладают активностью, а γ - и, особенно, δ -изомеры обладают фунгицидными свойствами, причем токсичность δ -изомера для микроорганизмов весьма специфична.

На рис. 1 приведены фотографии чашек Петри, в которых на картофельно-декстрозном агаре с добавкой в него 0,05; 0,01 и 0,002% γ - и δ -изомеров, был произведен посев спор и мицелия грибов *Fusarium* и *Diplodia*.

Добавки γ -изомера к питательной среде вызывали уменьшение роста колоний только *Diplodia zeae*. (Schw.) Lev. Иная картина наблюдалась при добавке

в питательную среду δ -изомера. Этот изомер, добавленный в питательную среду или использованный для обработки отрезков хлопчатобумажных нитей, зараженных мицелием гриба (с помощью которых производилось за-

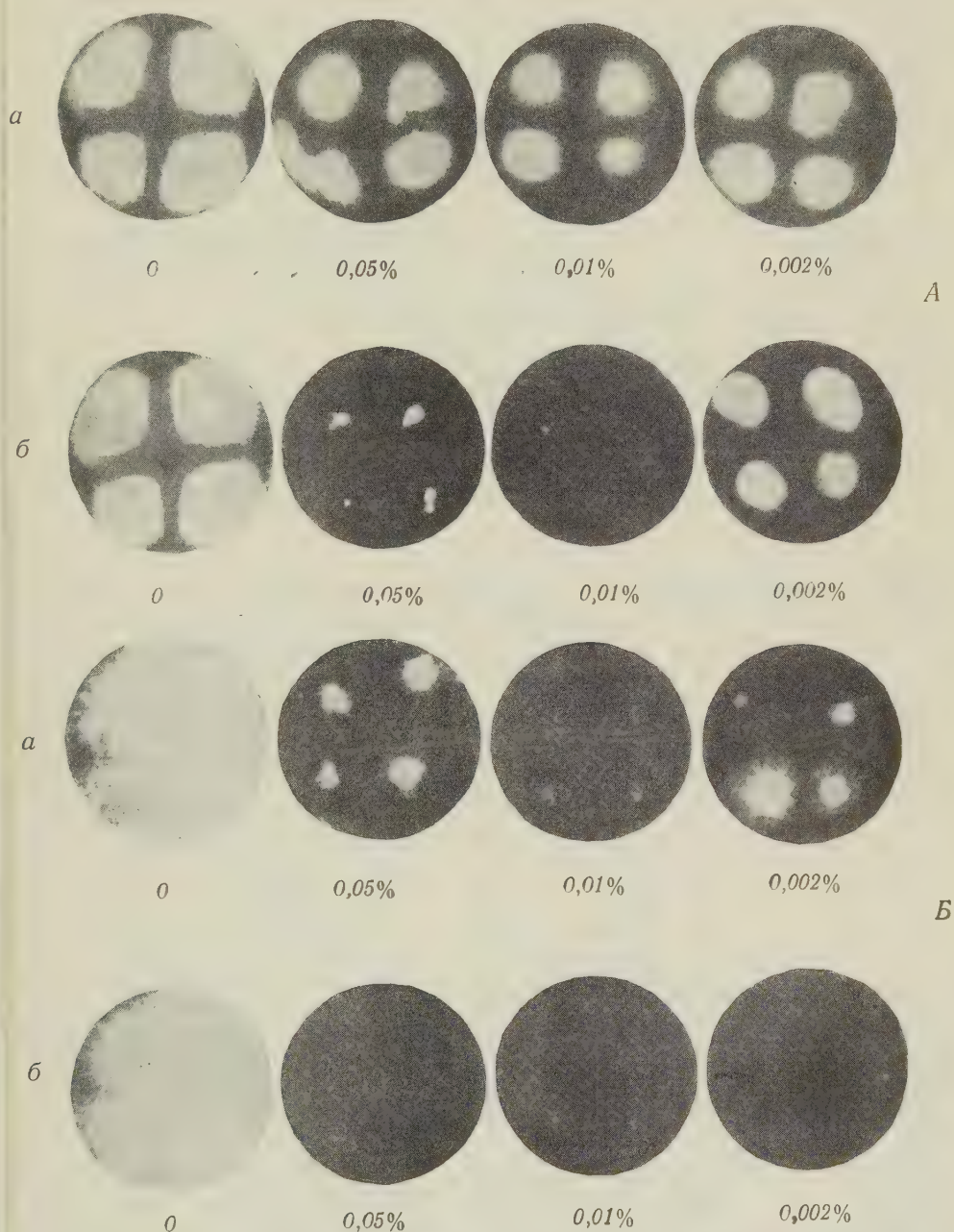


Рис. 1. Действие γ - и δ -изомеров гексахлорциклгексана на фотопатогенные грибы (на фото указаны концентрации изомера в питательной среде) А—*Fusarium oxysporum*; Б—*Diplodia zeae*. а— γ -изомер, б— δ -изомер

ражение питательной среды в тех случаях, когда препарат не вносился непосредственно в питательную среду), дал или полное, или весьма значительное подавление роста всех испытанных видов грибов (*Diplodia zeae*, *Fusarium oxysporum*, *Botrytis* sp., один из видов *Penisill*, дрожжи и др.). Следует отметить, что во многих случаях наибольшее подав-

ление роста грибов было получено при испытании средней концентрации препаратов, в то время как при использовании более высокой концентрации наблюдался большой рост колоний микроорганизмов. Такой

Таблица 1

Результаты испытания препаратов δ - и γ -изомеров гексахлорциклогексана на семенах пшеницы

Препарат	Норма расхода, кг/т	Семена, зараженные твердой головней		Семена, искусственно зараженные фузариозом	
		всхожесть, %	зараженность головней, %	всхожесть, %	зараженность растений, %
12% препарат δ -изомера	1	123	0,4	151	5,5
	2	95	0	115	2,2
12% препарат γ -изомера	1	96	0,2	118	3,0
	2	99	0,6	126	2,2
24% препарат смеси γ - и δ -изомеров (1:1)	1	83	0	175	2,2
	2	99	0	166	1,6
Препарат НИУИФ-2	1	101	0	103	6,6
Меркуран	1	113	0	110	3,7
Контроль	—	100	2,2	100	6,7

особый характер действия δ - и γ -изомеров гексахлорциклогексана указывает на то, что они, видимо, способны образовывать так называемые клешневидные комплексные связи с некоторыми металлами, входящими в состав тех или иных биологических ферментных систем, как это описано для 8-оксихинолина и некоторых других соединений, действие которых наиболее активно проявляется только в каких-то средних оптимальных концентрациях⁽³⁾.

Таблица 2

Результаты испытания препаратов δ - и γ -изомеров гексахлорциклогексана на семенах льна и кукурузы*

Препарат	Лен		Кукуруза	
	всхожесть, %	зараженность растений полиспоровым и фузариозом, %	всхожесть, %	урожай зеленой массы, %
12% препарат δ -изомера	126	2,0	103	89
12% препарат γ -изомера	102	5,0	93	103
24% препарат смеси δ - и γ -изомеров (1:1)	117	0,5	115	112
Меркуран	122	—	104	112
Контроль	100	8,3	100	100

* Норма расхода препаратов: на кукурузе 2 кг/т, на льне 3 кг/т.

развитии растений кукурузы, а также резко снизила зараженность пшеницы фузариозом, льна — фузариозом и полиспоровым и полностью освободила посевы пшеницы от твердой головни.

Эффект от применения препарата на смеси δ - и γ -изомеров оказался даже выше, чем от ртутьсодержащих препаратов — НИУИФ-2 и меркурана.

Разумеется, что данные по влиянию препаратов δ -изомера с γ -изомером на урожай сельскохозяйственных культур и заражение растений заболеваниями должны быть уточнены в полевых опытах в различных климатических зонах, но открытие факта высокой фунгицидной активности δ -изомера имеет большее значение, так как до настоящего времени он практически применения не находил и при производстве γ -изомера выделялся из гексахлорана вместе с α - и β -изомерами как один из нетоксичных компонентов.

В заключение необходимо выразить благодарность доктору Р. Смирж, Ю. Н. Безобразову и А. В. Молчанову за любезное представление образцов препаратов для испытаний.

Научный институт по удобрениям
и инсектофунгицидам

Поступило
29 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. А. Гар, Е. Ф. Гранин, Защита растений от вредителей и болезней, № 1, 46 (1957). ² Ю. Н. Безобразов, А. В. Молчанов, К. А. Гар, Гексахлоран, М., 1958. ³ Э. Альберт, Избирательная токсичность, ИЛ, 1953.

Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ и С. П. ЯРМОНЕНКО

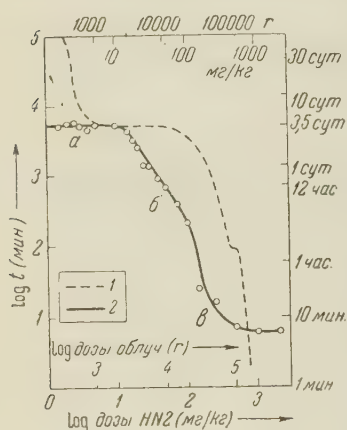
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ И МЕТИЛ-БИС-(β -ХЛОРЕТИЛ)- АМИНА (HN2) В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДОЗ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 6 IV 1959)

Многолетними исследованиями Раевского с сотр. по изучению лучевой смерти млекопитающих установлена характерная зависимость продолжительности жизни от дозы радиационного воздействия (^{1,2}). Авторы выделяют 5 интервалов доз, отражающих, по их мнению, самостоятельные механизмы поражения, приводящие животных к гибели (100—1200; 1200—15000; 15000—30000; 30000—100000; > 100000 г). Во втором интервале продолжительность жизни не зависит от дозы и составляет в среднем 3—5 суток. Далее, с увеличением дозы, продолжительность жизни резко сокращается и после 100000 г наступает смерть под лучом. При этом начиная с 30000 г развиваются судороги и другие симптомы поражения центральной нервной системы. Л. Ф. Семенов, изучавший развитие «острейшей формы» лучевой болезни у мышей, облученных 20000—50000 г, выделяет самостоятельный механизм поражения при таких дозах, а именно поражение нервных центров, в отличие от «периферического», или «рефлекторного», механизма, имеющего место при облучении в меньших дозах (^{3,4}).

В развитии ранее высказанных соображений о целесообразности радиомиметического моделирования радиобиологических эффектов (⁵) нами изучены особенности поражения HN2 в диапазоне доз от 1 до 2000 мг/кг.

Рис. 1. Кривые зависимости средней продолжительности жизни мышей от дозы излучений (1) и HN2 (2)



Опыты выполнены на 568 белых мышах (♂ ♀, 19—21 г). Водный раствор хлоргидрата HN2 вводился внутривенно (0,1—0,5 мл).

На рис. 1 в виде логарифмической кривой представлена зависимость средней продолжительности жизни мышей от дозы HN2 в сопоставлении с кривой Раевского. Обе кривые совмещены в точке, соответствующей минимальным абсолютно смертельным дозам (750 г и 4 мг/кг).

Уже беглое сравнение обеих кривых не оставляет сомнений в близости отображаемых ими явлений. Для действия HN2 также характерна область независимости продолжительности жизни от дозы (до 15 мг/кг) — плато на кривой (а), интервал прогрессивного сокращения продолжительности жизни с увеличением дозы (от 15 до 100 мг/кг) (б) и, наконец, область доз (100—2000 мг/кг), при которых гибель наступает практически мгновенно (в). При этом в каждом из указанных интервалов клинические проявления интоксикации различны. В области доз, лежащих на плато, симптоматика поражения развивается лишь на 2—3 суток и характеризуется главным

образом кишечными расстройствами. В интервале *б* вскоре после введения *HN2* наблюдается общее угнетение, сменяющееся клоническими, а затем и тетаническими судорогами, продолжающимися до самой гибели. В интервале *в* поражение протекает крайне остро и проявляется в резких клоникотетанических судорогах, наступающих сразу после введения *HN2*.

Исследование крови показало, что при воздействии в дозах, лежащих на плато, смерть животных связана с глубоким угнетением кроветворения. Число лейкоцитов значительно уменьшается уже через 6 час., а затем прогрессивно падает до самой гибели, в то время как при всех больших дозах (интервалы *б* и *в*) даже непосредственно перед смертью животных число лейкоцитов или существенно не изменяется, или увеличивается (табл. 1). Эти данные коррелируют с результатами гематологических исследований, проведенных Л. Ф. Семеновым ⁽³⁾ при «острейшей» форме лучевой болезни.

Наряду с описанными аналогиями в характере кривых обнаруживаются не менее интересные различия. Прежде всего, полученная нами кривая начинается сразу с плато — в связи с тем, что гибель мышей не только от минимальных абсолютно смертельных, но и от меньших доз яда наступает не позднее 3—5 суток. В то же время, для действия излучений в дозах, мень-

Таблица 1

Динамика числа лейкоцитов после введения *HN2* (в тысячах в 1 мм³)

	Исходные данные	Через 5 мин.	Через 20 мин.	Через 6 час.	Через 24 час.	Через 48 час.	Через 72 час.
Доза 10 мг/кг							
Общее число лейкоцитов	7,6 (6,4—10)	7,5 (4,2—9,6)	10,6 (8,2—13,0)	4,9 (3,0—6,1)	2,1 (1,3—3,6)	2,4 (0,9—3,4)	0,9 (0,6—1,2)
Лимфоциты	6,8 (6,0—8,5)	5,1 (2,9—6,8)	5,1 (2,5—8,2)	2,1 (1,2—3,3)	0,9 (0,7—1,3)	1,0 (0,5—1,8)	0,7 (0,6—0,8)
Нейтрофиллы	0,8 (0,3—1,5)	2,3 (1,2—2,8)	5,0 (4,5—5,9)	2,7 (1,1—4,0)	1,3 (0,6—2,3)	1,3 (0,4—2,6)	0,3 (0,08—0,5)
Доза 20 мг/кг							
Общее число лейкоцитов	6,5 (6,0—7,1)	5,9 (5,7—6,3)	6,9 (6,0—7,4)	8,4			
Лимфоциты	5,3 (4,6—5,8)	3,7 (3,3—4,3)	3,1 (2,5—3,7)	4,1			
Нейтрофиллы	1,2 (0,8—1,4)	2,3 (1,4—2,0)	3,3 (2,5—3,7)	4,3			
Доза 50 мг/кг							
Общее число лейкоцитов	6,8 (6,0—7,4)	8,6 (4,5—11,7)	8,7 (8,2—9,3)	8,1			
Лимфоциты	6,0 (5,4—6,3)	6,3 (3,1—8,0)	4,5 (3,5—5,5)	3,8			
Нейтрофиллы	0,8 (0,6—1,1)	2,3 (1,3—3,6)	4,1 (3,0—5,6)	3,9			
Доза 100 мг/кг							
Общее число лейкоцитов	6,4 (5,8—7,0)	6,0 (4,8—7,2)	9,4 (8,2—10,6)				
Лимфоциты	5,0 (4,2—5,8)	3,4 (3,2—3,6)	6,2 (5,0—7,4)				
Нейтрофиллы	1,4 (1,2—1,6)	2,5 (1,6—3,5)	3,0 (2,9—3,1)				
Доза 250 мг/кг							
Общее число лейкоцитов	8,1 (5,8—10,2)	6,7 (5,9—7,7)					
Лимфоциты	6,3 (4,7—7,1)	4,6 (4,1—5,0)					
Нейтрофиллы	1,8 (1,0—3,0)	2,1 (1,2—2,7)					

ших минимальных абсолютно смертельных, как это следует из первого интервала кривой Раевского, продолжительность жизни с уменьшением дозы возрастает (до 30 суток и более).

Интервал *б* нашей кривой соответствует сразу двум (третьему и четвертому) интервалам кривой Раевского, что связано с равномерным и более быстрым сокращением продолжительности жизни животных по мере увеличения дозы.

В интервале *в*, в отличие от кривой Раевского, имеется второе плато — после 500 мг/кг, когда, несмотря на увеличение дозы до 2000 мг/кг, продолжительность жизни больше не уменьшается, определяясь, по-видимому, лишь временем всасывания яда (5—10 мин.).

Наконец, обращает на себя внимание смещение всей кривой *HN2* влево по оси доз, что также является результатом ускоренного протекания интоксикации по сравнению с лучевой болезнью.

Несмотря на указанные различия, нельзя отрицать принципиального сходства зависимости продолжительности жизни от дозы при действии обоих агентов, что несомненно свидетельствует о близости механизмов, вызываемых ими поражений.

При этом, отчетливо представляя всю сложность патологического процесса, развивающегося при интоксикации *HN2*, можно выделить два ведущих механизма поражения, приводящих к гибели. В области плато определяющим, по-видимому, является повреждение быстро делящихся тканей (иначе говоря, радиочувствительных), в частности кроветворных органов. В интервалах *б* и *в* животные погибают при явлениях, несомненно указывающих на поражение центральной нервной системы, при этом «мгновенная» гибель в интервале *в*, по-видимому, обусловлена поражением жизненно-важных нервных центров.

Возвращаясь к анализу кривой Раевского, по-видимому, следует считать, что разбираемые им пять интервалов также принципиально отражают лишь два механизма лучевой смерти — поражение радиочувствительных органов и нервных центров. Проведенные в этом же направлении исследования Эндриус (⁶) (опыты на белых мышах, белых крысах, морских свинках и хомяках) позволили автору сделать заключение о существовании этих же двух механизмов лучевой смерти, причем кривые смертности животных, принципиально не отличаясь друг от друга, в общем повторяют кривую Раевского.

Указанные механизмы поражения не следует, однако, противопоставлять друг другу. При воздействии больших доз повреждение радиочувствительных органов происходит, но не проявляется, вследствие крайней остроты процесса поражения нервной системы, приводящего к быстрой гибели.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что несмотря на тонкие различия в мутагенном действии излучений и радиомиметических веществ (⁷), эти агенты в конечном итоге приводят к одним и тем же суммарным эффектам в широком диапазоне доз, в связи с чем вполне оправдано и целесообразно дальнейшее углубленное сравнительное изучение вызываемых ими биологических эффектов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило!
31 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

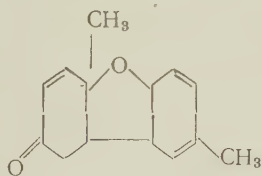
- ¹ B. Rajewsky, O. Heuse, K. Aurand, Strahlentherapie, **95**, 4, 513 (1954).
² Б. Раевский, Вопросы радиобиологии, М., 133 (1956). ³ Л. Ф. Семенов, Мед. радиол., **3**, 3, 70 (1958). ⁴ Л. Ф. Семенов, Тез. совещ. по вопросам биол. действия ионизирующих излучений в больших дозах, М., 1959, стр. 3. ⁵ С. П. Ярмоненко, Р. Г. Костяновский, ДАН, **127**, № 5 (1959). ⁶ H. L. Andrews, Rad. Res., **9**, 4, 469 (1958). ⁷ Ch. Auerbach, Ann. N. Y., Acad. Sci., **68**, 3, 731 (1958).

П. А. КОЛЕСНИКОВ и Е. И. ПЕТРОЧЕНКО

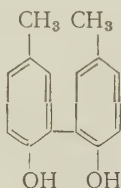
О СВОБОДНЫХ РАДИКАЛАХ ПРИ ПЕРОКСИДАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ И ФОТООКИСЛЕНИИ *n*-КРЕЗОЛА

(Представлено академиком А. И. Опариным 12 V 1959)

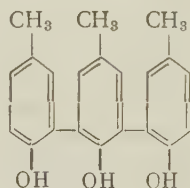
Высказанная Габером и Вильштеттером ⁽¹⁾ идея пероксидазного окисления фенолов через свободные радикалы привлекает к себе внимание и в последнее время ⁽²⁻⁵⁾. Выделенные среди продуктов химического ⁽⁶⁻⁸⁾ и пероксидазного ⁽⁹⁾ окисления *n*-крезола тетрагидробензопирон (I), 2,2'-диокси-5-5'-диметилбифенил (II) и аналог трифенила (III) дали ряду исследователей основание рассматривать путь их образования через свободные радикалы ^(8, 10, 5).



(I)



(II)



(III)

Все эти продукты являются бесцветными, нерастворимыми в воде веществами.

Мы получили нерастворимые в воде бесцветные продукты окисления *n*-крезола путями воздействия на его растворы: 1) света в присутствии рибофлавина ⁽¹¹⁾; 2) кристаллической пероксидазы фирмы Light and Co Ltd; 3) железосинеродистого калия ⁽⁶⁾. В первом случае накопление продукта проводилось в люминесцентном приборе Варбурга ⁽¹¹⁾. В каждый сосудик вносилось 3,0 мг *n*-крезола и 150 γ рибофлавина в 5,0 мл водного раствора. При pH 3,0 или 8,0 окисление шло в 3 раза медленнее, чем при pH 5,6. Пероксидазное окисление проводилось при комнатной температуре. В каждый опыт бралось 5 мг кристаллической пероксидазы, 120 мг *n*-крезола в 90 мл 0,02% водного раствора перекиси водорода. Окисление железосинеродистым калием проводилось точно по описанному в литературе методу ⁽⁶⁾. При окислении *n*-крезола неочищенной или очищенной ⁽¹²⁾ полифенолоксидазой из картофеля мы не наблюдали образования белого или какого-либо другого нерастворимого продукта. В этом случае получается красно-коричневое растворимое в воде вещество. «Фотопродукт» полностью растворяется в подщелоченной воде, из которой вновь выпадает в осадок при подкислении. Он весьма хорошо растворим в ацетоне, бензоле, метиловом и этиловом спиртах, эфире, этилацетате, хлороформе.

«Пероксидазный» и «химический» продукты в подщелоченной воде или спирте и эфире растворяются не полностью. «Пероксидазный» и «химический» продукты были разделены на растворимую и нерастворимую фракции в 5% NaOH ⁽⁶⁾. Спиртовые растворы (а там, где вещество полностью не растворялось в спирте, брались суспензии) всех фракций хроматографировались на бумаге (бумага ленинградская быстрая, промытая щелочью, соляной кислотой и водой). Растворителем служил верхний слой смеси из

n-бутанола, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5). Во всех случаях выявляется одно желтоватое пятно с R_f 0,92. С исходными веществами «пероксидазного» и «химического» продукта, которые в спирте растворяются не полностью, часть вещества остается на месте нанесения. При хроматографии «фотопродукта» на бумаге наряду с упомянутым пятном (R_f 0,92) определяется рибофлавин, который дает пятно с R_f 0,67. При проявлении на фенолы вещество с R_f 0,92 не реагирует с аммиачным раствором азотнокислого серебра или с раствором хлорного железа ⁽¹³⁾, но дает желтовато-оранжевую окраску с диазотированной сульфаниловой кислотой, бурю окраску с диазотированным *n*-нитроанилином ⁽¹³⁾ и интенсивно синюю окраску со смесью красной кровяной соли с хлорным железом ⁽¹⁴⁾. Всеми указанными проявителями каких-либо других веществ на хроматограммах не выявилось. Применяя при хроматографии на бумаге ряд других растворителей, мы также не смогли обнаружить еще каких-либо веществ, за исключением вещества, дающего пятна с величинами R_f , указанными в табл. 1.

Таблица 1

Хроматографирование продукта фотоокисления *n*-крезола

Растворитель	R_f
Вода	0,00
Уксусная кислота — вода — конц. HCl (30 : 10 : 3)	0,93
Уксутоanol — 2 <i>N</i> HCl (1 : 1)	0,97
Бензол — уксусная кислота — вода (2 : 4 : 1)	0,98
Бензол — <i>n</i> -бутанол — вода (15 : 1 : 4)	0,88
Бутанол — уксусная кислота — вода (78 : 5 : 17)	0,79
Бензол — уксусная кислота — вода (2 : 2 : 1)	0,97
<i>n</i> -Бутанол — вода (насыщение)	0,81
<i>n</i> -Бутанол — уксусная кислота — вода (1 : 1 : 3)	0,91

Не разделила вещество и двумерная хроматография: в одном направлении пропускался растворитель *n*-бутанол — уксусная кислота — вода в отношении 4 : 1 : 5, а в другом растворитель из тех же компонентов в отношении 78 : 5 : 17. Точка плавления продукта оказалась равной 74°, причем хорошо она наблюдается, если проба опускается в среду, нагретую приблизительно до 70°; если же нагревание вести постепенно, то дружного плавления не получалось.

Элементарный анализ «пероксидазного» растворимого в спирте продукта показал, что он содержит С 76,44 ± 0,12%; Н 6,6 ± 0,60%; О 16,9 ± 0,18%. Продукт выделялся из спиртового раствора путем выпаривания спирта при комнатной температуре. Перед анализом он высушивался в течение нескольких суток над пятиокисью фосфора. Молекулярный вес (мол. вес) этого продукта, определенный микрометодом Раства ⁽¹⁵⁾, при параллельных определениях оказался равен 364 и 420,3 (средний 392,4), а криоскопическим методом ⁽¹⁶⁾ 380,2; 410,9; 392,8 (средний 394,5). Продукт, дающий при хроматографии на бумаге пятно с R_f 0,92, содержал С 74,85 ± 0,17%; Н 8,81 ± 0,14%; О 16,35 ± 0,29% и имел мол. вес, определенный микрометодом Раства, 358,5; 342,7; 350,5 (средний 350,4). Этот продукт получался на свету с участием рибофлавина и пероксидазы, которая использовала образующуюся в результате фотоокисления H₂O₂ ⁽¹¹⁾. Из бумаги продукт элюировался этанолом. Этанол выпаривался при комнатной температуре, и продукт хранился над пятиокисью фосфора. Мол. вес 394,5, близок к мол. весу продукта — аналога кватерфенила, состоящего из 4 гидрированных молекул *n*-крезола (C₇H₇O · C₇H₆O)₂ (мол. вес 426).

Однако расчеты эмпирической формулы выделенного продукта говорят о том, что вещество состоит из (C₆H₆O)-единиц. Четыре такие единицы дадут вещество (C₆H₆O)₄ с мол. весом 376, что также близко к мол. весу выделенного вещества. Полученные нами продукты по точке плавления, молеку-

лярному весу и элементарному составу, не похожи на описанные в литературе и указанные нами выше.

Продукт (I), растворимый в щелочи, и продукт (II), нерастворимый в щелочи, имеют мол. вес 214, а продукт (III), тоже нерастворимый в щелочи, имеет мол. вес 320. Здесь следует отметить, что продукты (II) и (III) в упомянутых работах выделялись путем дистилляции белого исходного продукта окисления при высоких температурах (200—220°). В этих условиях могло иметь место изменение исходного продукта.

Как известно, реакции свободных радикалов ингибируются полифенолами (17). Оказалось, что в наших оптимальных условиях фотоокисление *n*-крезола, а следовательно и образование белого продукта, полностью ингибируется гидрохиноном при концентрации последнего 0,005 мг/мл, а пероксидазное окисление при концентрации 0,6 мг/мл. Необходимость более высокой концентрации в последнем случае, по-видимому, объясняется окисляемостью гидрохинона пероксидазой. Как уже ранее было показано (11), гидрохинон на свету в присутствии рибофлавина окисляется весьма плохо.

Здесь необходимо отметить, что получающийся при окислении *n*-крезола белый продукт после его растворения в щелочи или органических растворителях дает желтоватые растворы. Выделенный из таких растворов продукт становится желтоватым. Это можно объяснить нестабильностью белого продукта. При идентификации продуктов окисления *n*-крезола различные авторы отмечали изменения их структуры при относительно слабых воздействиях (6-10). Нам кажется, что вопрос о продуктах окисления *n*-крезола нуждается в дальнейших исследованиях.

В последнее время появился ряд сообщений, указывающих на то, что некоторые производные фенола, в том числе и *n*-крезол, инициируют пероксидазное окисление и фотоокисление ряда веществ, например пероксидазное окисление щавелевой кислоты (18), индолил-3-уксусной кислоты (19, 20), 2-нитропропана (21), восстановленных дифосфо- и трифосфопиридиннуклеотидов (22) и марганца (23), сенсibilизированное рибофлавином фотоокисление марганца (24), окисление индолуксусной кислоты экстрактами из различных растений (20, 25).

Во всех этих случаях ди- и трифенолы ингибируют окисление. В настоящее время существуют гипотезы, согласно которым монофенолы в биологических системах окисляются фенолоксидазой через полифенолы и хиноны (26). Известно, что хиноны способны окислять некоторые биологические вещества, например аскорбиновую кислоту, фосфопиридиннуклеотиды (26), глуконевую кислоту (27). Однако неспособность полифенолов заменять монофенолы в указанных выше окислениях говорит о том, что последние в данных случаях действуют другим способом.

Весьма вероятно, что во всех реакциях окисления (18-25), где *n*-крезол и ему подобные вещества инициируют окисление, а полифенолы ингибируют его, первые действуют благодаря превращению их в свободные радикалы, а не хиноны, как это имеет место при образовании полифенолов. Образующиеся из *n*-крезола и ему подобных веществ свободные радикалы и являются инициаторами окислений различных веществ, которые по своей природе различны.

При наличии в среде доноров водорода свободные радикалы прежде всего окисляют их. Было замечено (24), что при данных условиях *n*-крезол не превращается в белый продукт, но как только исчерпается донор водорода, этот продукт начинает образовываться. *n*-Крезол не является обычным компонентом организмов. В наших исследованиях он использовался как аналог подобных биологических веществ. В литературе описано (18, 20), что в условиях, в которых *n*-крезол инициирует окисление, также действуют и эндогенные вещества типа фенолов, природа которых еще не установлена. Нами обнаружено, что в растениях, не содержащих полифенолоксидазы и ее субстратов (например в листьях проростков ячменя и пшеницы), но имеющих активную пероксидазу, содержатся водорастворимые веще-

ства, которые подобно *n*-крезолу окисляются на свету в присутствии рибофлавина. Вместе с тем, *n*-крезол ускоряет окисление водорастворимых веществ из этих объектов на свету в присутствии рибофлавина. Вполне вероятно, что рассмотренный выше тип катализа с участием свободных радикалов занимает определенное место в окислительном обмене у растений.

Здесь следует подчеркнуть, что, как видно из изложенного, механизмы, участвующие в образовании свободных радикалов, могут быть разные. Это может быть обычная ферментная система, состоящая из белковой и простетической частей (пероксидаза); однако при фотореакциях белковую часть заменяет свет.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
12 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Haber, R. Willstätter, Ber. Chem. ges., 67, 2844 (1931). ² B. Chance, Advances Enzymol. and Related Subjects Biochem., 12, 153 (1951). ³ J. Yamazaki, J. Biochem., 44, № 3, 425 (1957). ⁴ P. Glorge, Biochem. J., 54, № 2, 267 (1953). ⁵ N. S. Mason, Advances Enzymol. and Related Subjects Biochem., 19, 79 (1957). ⁶ R. Pummerer, D. Melamed, H. Puttfarcker, Ber. Chem. Ges., 55, 3116 (1922). ⁷ R. Pummerer, H. Puttfarcker, P. Schlopffocker, Ber. Chem. Ges., 58, 1809 (1925). ⁸ S. Z. Gosgrove, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1954, 1726. ⁹ W. W. Westerfeld, G. Lowe, J. Biol. Chem., 145, № 2, 463 (1942). ¹⁰ D. H. R. Barton, A. M. Deflorin, Chem. and Ind., 1955, № 7, 1039. ¹¹ П. А. Колесников, Биохимия, 23, № 3, 434 (1958). ¹² F. Kubowitz, Biochem. Zs., 299, Н. 1—2, 32 (1932). ¹³ Р. Блок, Р. Лестранж, Г. Цвейг, Хроматография на бумаге, ИЛ, 1954. ¹⁴ G. M. Bartem, R. S. Evans, Y. A. Gordon, Nature, 170, № 4319, 249 (1952). ¹⁵ К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. 3, 1951, 70. ¹⁶ Физические методы в органической химии, 1, 1950, стр. 44. ¹⁷ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958. ¹⁸ R. H. Kenten, P. Y. G. Mann, Biochem. J., 53, № 3, 498 (1953). ¹⁹ R. H. Kenten, Biochem. J., 59, № 1, 110 (1955). ²⁰ E. R. Waygood, A. Oaks, G. A. Maclechlau, Canad. J. Bot., 34, № 6, 905 (1956). ²¹ H. N. Little, J. Biol. Chem., 299, № 1, 231 (1957). ²² T. Akazawa, E. E. Conn, J. Biol. Chem., 232, № 1, 403 (1958). ²³ R. H. Kenten, P. Y. G. Mann, Biochem. J., 45, № 3, 225 (1949); 46, № 1, 67 (1950). ²⁴ W. A. Andrea, Arch. Biochem. and Biophys., 55, № 2, 584 (1955). ²⁵ R. Stutz, Plant. Physiol., 32, № 1, 31 (1957). ²⁶ Д. М. Колесников, Е. И. Петроченко, С. В. Зорэ, ДАН, 123, № 4, 729 (1958).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Член-корреспондент АН СССР И. И. ТУМАНОВ, О. А. КРАСАВЦЕВ и Н. Н. ХВАЛИН

**ПОВЫШЕНИЕ МОРОЗОСТОЙКОСТИ БЕРЕЗЫ И ЧЕРНОЙ
СМОРОДИНЫ ДО -253° ПУТЕМ ЗАКАЛИВАНИЯ**

Введение в эксплуатацию Станции искусственного климата Института физиологии растений им. К. А. Тимирязева позволило продолжать изучение закаливания растений (¹). Путем медленного ступенчатого охлаждения нам удалось повысить морозостойкость ветвей березы до -195° (²). После этого перед нами встала задача — улучшив методику, получить растения, не вымерзающие и при более низких температурах. Институт физических проблем АН СССР предоставил нам возможность проморозить пучки ветвей некоторых древесных пород в жидком водороде.

Для этих опытов использовались следующие объекты: 1) трехгодичный прирост (разветвленные ветви) березы бородавчатой, срезанный 9 IV в лесопарке Главного ботанического сада АН СССР в Москве, и 2) одногодичный прирост двух сортов черной смородины: сорт Лия плодородная из сада на Ленинских горах в Москве и сорт Лакстон из сада Бирюлевской плодово-ягодной опытной станции в Московской обл., срезанный 11 III. Всего было три пучка ветвей, каждый длиной 35 см.

Срезанные объекты были завернуты в целофан и поставлены на Станции в охлаждаемые шкафы при -5° . Для березы температура затем постепенно снижалась каждые сутки на 5° , так что на 11 день она достигла -60° . После такого закаливания пучок ветвей был быстро погружен в жидкий азот, в котором он находился двое суток.

Смородина закаливалась более длительное время, а именно:

при -5° трое суток	при -25° трое суток	при -45° одни сутки
" -10° десять "	" -30° "	" -50° "
" -15° семь "	" -35° одни сутки	" -60° четверо суток
" -20° шесть "	" -40° " "	" -195° трое "

После выдерживания при -60° все пучки полностью быстро погружались в жидкий азот, в котором они находились указанное время. Перевозились объекты со Станции в Институт физических проблем в стеклянных дюаровских сосудах, заполненных жидким азотом, который по мере испарения доливался.

Пучок веток с помощью привязанной к нему нитки быстро переносился из жидкого азота в пустой дюаровский сосуд, охлаждаемый жидким азотом. Этот сосуд затем заполнялся жидким водородом до полного погружения в него веток. В жидком водороде объекты находились в течение двух часов, после этого они за нитку переносились в сосуд с жидким азотом. Последний медленно испарялся в течение шести суток. Ветки в таких условиях медленно нагревались, затем они помещались в оранжерею для отрастания. Каждый пучок охлаждался в жидком водороде отдельно.

Первый учет результатов был сделан спустя 12 дней. После охлаждения в жидком водороде все почки на ветвях березы бородавчатой распустились, живыми сохранились также мужские и женские соцветия (рис. 1). По всем признакам ветви, промороженные при -253° , ничем не отличались от контроля. Пыльца с варианта «жидкий водород» проросла в капле 5% раствора сахарозы при $+25^{\circ}$ в течение двух часов приблизительно на 30% (рис. 2). Такой же процент был и в контроле. Подобные же ветви березы, срезанные

с того же дерева одновременно, но не получившие описанного лабораторного закаливания, полностью вымерзли при -40° .

Аналогичные результаты получены и для обоих сортов черной смородины (рис. 3). Их побеги без лабораторного закаливания также погибали при -40° . После же описанного медленного и длительного понижения темпера-



Рис. 1. Ветви березы бородавчатой. а — контроль (без промораживания); б — без лабораторного закаливания, вымерзли при -40° ; в — после лабораторного закаливания, выжили при температуре -253°

туры до -60° ветви черной смородины выдержали -253° без повреждений. Все их почки, как листовые, так и цветочные, распустились. Черенки

после их обработки жидким водородом не утратили способности образовывать новые корни. Пыльца проросла. Одно только отличие от контроля было замечено: после -253° ветви смородины немного отставали в росте.

Описанные опыты показывают, что протопласт ряда древесных растений после надлежащей подготовки способен выносить при сверхнизких температурах очень плотную упаковку мо-

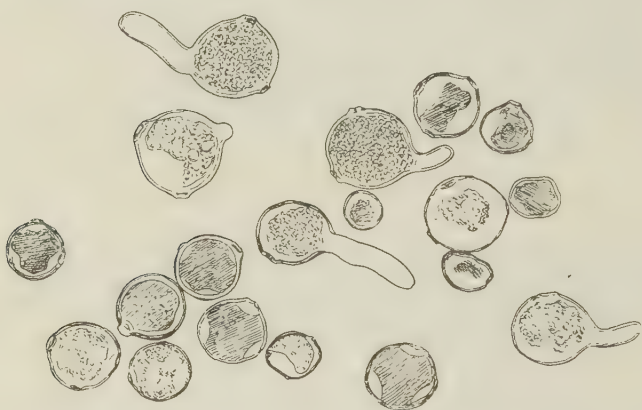


Рис. 2. Прорастание пыльцы березы бородавчатой (5% сахароза, $+25^{\circ}$, 4 часа) после промораживания веток в жидком водороде

лекул, сухое состояние, отсутствие необходимых газов, прекращать обмен и передвижение веществ. Таким путем жизнь растительного организма может, по-видимому, приостанавливаться. Так как при этом жизненная структура протопласта сохраняется, то при возвращении в благоприятные условия в клетках восстанавливается нормальный ход физиологических процессов, и ферменты возобновляют свою работу.

В наших опытах ветви березы и черной смородины выдерживали без повреждений температуру -253° . Есть основание думать, что они могут быть без вреда охлаждены и до абсолютного нуля. Об этом говорит следующее.

В экспериментах Беккереля (3) сухие семена, споры и высушенные мелкие организмы способны были выживать даже при температуре, близкой к -273° . В нашем исследовании ветви древесных, после выдерживания их при -253° , находились также в сухом состоянии, так как в них вся вода была превращена в твердое состояние. По данным, полученным другими авторами и нами, гибель устойчивых растений происходит в результате образования льда в протопласте, что при температурах ниже -253° исключается. Поэтому мало вероятно, чтобы дальнейшее понижение температуры до абсолютного нуля вызвало отмирание растений.

Экспериментальные данные по вопросу о том, каким образом ветви древесных способны без вреда выдерживать такое сильное охлаждение, публикуются нами в другой работе (4). Здесь же можно отметить следующее. В наших опытах растения становились невымерзающими в результате защиты клеток от образования в них льда. Это достигалось путем медленного, постепенного охлаждения. При таких условиях, как показывают наши микроскопические наблюдения, лед образуется только в межклетниках. Получающееся обезвоживание вызывает в протопласте сближение молекул, а низкая температура уменьшает их тепловое движение. Все это благоприятствует возникновению в протопласте особой субмикроскопической структуры, которая обеспечивает ему высокую проницаемость для воды и делает его устойчивым к механическим деформациям. Без закаливания вода не успевает оттекать из клетки в межклетники. При дальнейшем понижении температуры вода сначала переохлаждается, а затем замерзает внутри протопласта, вызывая его отмирание. После медленного охлаждения до -60° в клетках остается только гигроскопическая вода. Поэтому дальнейшее охлаждение можно уже безнаказанно вести быстро, например, погружая растение сразу в жидкий азот. По-видимому, в таких воздушно-сухих объектах кристаллизация воды становится невозможной.

Следует отметить, что способность к закаливанию отрицательными температурами возникает лишь после вхождения древесных в период покоя и последующего закаливания при низких положительных температурах.

Пользуемся случаем принести благодарность акад. П. Л. Капице за предоставление нам возможности работать с жидким водородом и С. А. Боровик-Романову за помощь в проведении опыта.



Рис. 3. Побеги черной смородины. а — контроль (без промораживания); б — без лабораторного закаливания, вымерзли при -40° ; в — после лабораторного закаливания, выжили при температуре -253°

Поступило
1 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Туманов, Физиологические основы зимостойкости растений, М., 1940.
² И. И. Туманов, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 265 (1959). ³ Р. С. Весквел, Acad. Sci., 231, 261 (1950). ⁴ И. И. Туманов, О. А. Красавцев, Физиол. раст., 6, № 5 (1959).

Д. В. НАУМОВ

О ПАРАЛЛЕЛЬНОСТИ ПУТЕЙ ЭВОЛЮЦИИ В РАЗНЫХ КЛАССАХ МЕТАГЕНЕТИЧЕСКИХ КИШЕЧНОПОЛОСТНЫХ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 13 V 1959)

К метagenетическим кишечнополостным относятся два класса — Hydrozoa и Scyphozoa. Объединяются они под этим названием не общностью происхождения и, стало быть, не могут рассматриваться в качестве единой систематической группы. Гидроидных и сцифоидных объединяет конвергентное сходство их эволюции, параллельность тех путей, по которым шло формирование жизненного цикла в обоих классах, сходство морфологии стадий развития, сходство адаптаций разных поколений к специфичным для них условиям среды. Эта общая филогенетическая судьба обеих групп явилась следствием независимого возникновения у предков современных Hydrozoa и Scyphozoa чередования поколений. Появление метagenеза, при котором одно из поколений было прикрепленным, донным, а другое свободноплавающим, планктонным, поставило предков обоих классов современных метagenетических целентерат в совершенно одинаковые условия.

Ранее уже было показано (^{1,2}), что предки современных гидроидных и сцифоидных были прикрепленными донными организмами. Впоследствии, под влиянием сидячего образа жизни этих полипообразных предков, в качестве расселительных стадий возникли медузы. Медузоидное поколение у сцифоидных и гидроидных возникло независимо. Это доказывается не только морфологическим различием медуз разных классов, но и способом их образования. Гидромедузы развиваются из почек на полипах, сцифомедузы образуются путем поперечного деления тела полипа. Первоначальной функцией медуз было рассеивание половых продуктов, полипы же утратили способность размножаться половым путем. Появление медуз имело очень существенное биологическое значение, так как способствовало расширению ареала вида.

Самый факт подвижности медуз неизбежно привел к выработке у них органов движения, вначале пассивного (зонтик), а затем и активного (кольцевая мускулатура зонтика, а также парус у гидромедуз). В дальнейшем возможность изменять положение тела в пространстве привела к появлению органов чувств равновесия, а возможность вертикальных миграций (от светлой поверхности в более темную глубину и обратно) вызвала появление у некоторых видов светочувствительных пятен, вплоть до сложно устроенных глаз. Органы чувств имеют довольно разнообразное строение и положение на теле медуз, что говорит об их независимом происхождении у разных систематических групп. Несомненно, что статоцисты появились уже после того, как медузоидное поколение было достаточно высоко развито и произошла известная дивергенция в пределах каждого из рассматриваемых классов. Это доказывается независимым происхождением статоцистов у гидромедуз Trachylida и Leptolida. У первых статоцисты развиваются из краевых щупалец, причем статолит образуется в клетках энтодермы. У вторых статоцисты лишены всякой генетической связи со щупальцами, они располагаются не по краю зонтика, а с нижней стороны паруса, статолиты разви-

ваются в эктодермальных клетках. Статические органы Scyphozoa расположены на так называемых ропалиях — выростах края зонтика. Внутри ропалия вдается продолжение радиального канала гастроваскулярной системы, расширенное на конце. Здесь в клетках энтодермы развивается одна или несколько известковых конкреций, служащих статолитами. Таким образом, ропалии сцифомедуз хотя и несут ту же функцию, что и статолиты гидромедуз, но построены совершенно иначе и, стало быть, возникли независимо.

Дальность транспортировки половых продуктов стоит в прямой зависимости не только от способности медузы поддерживать свое тело в толще воды, но и от длительности срока ее жизни. В связи с этим у медуз выработался ряд приспособлений, способствующих усилению функции питания. Последнее необходимо также и для увеличения количества продуцируемых половых клеток. Значительное усложнение претерпела пищеварительная система. В результате появления периферических каналов и некоторой морфо-физиологической дифференцировки центральной части кишечной полости возникла сложная гастроваскулярная система медуз, резко отличающаяся от примитивной кишечной полости полипов. Усложнение гастроваскулярной системы шло у гидроидных и сцифоидных независимо, что подтверждается существенным различием ее строения у представителей обоих классов.

Известно два основных способа ловли медузами добычи. Формы с многочисленными мелкими краевыми щупальцами загоняют добычу в широкое ротовое отверстие при обычных плавательных сокращениях зонтика. Таковы гидромедузы *Campanulinidae*, *Bougainvillidae*, *Trachymedusae*, а также сцифомедузы *Semaeostomae*. Виды с небольшим числом хорошо развитых щупалец активно ловят добычу и подтягивают ее ко рту, который в таком случае бывает довольно узким. Из гидромедуз сюда относятся *Corynidae*, *Tubulariidae*, *Cladonemidae*, *Pennariidae*, *Aeginidae*, из сцифоидных — *Cubomedusae*, *Coronata*. Как видно из приведенных примеров, оба эти способа захвата добычи возникли независимо у гидроидных и сцифоидных медуз.

После появления медуз их развитие пошло бурным темпом, что связано с образом жизни этого поколения метагенетических кишечнополостных. Свободноживущие подвижные особи медузоидного поколения обитают в гораздо более сложных и разнообразных условиях, чем их неподвижные полипы. В связи с этим новые приспособления появляются у медуз быстрее и характеризуются большим разнообразием по сравнению с новообразованиями, возникающими у полипов. Таким образом, разные поколения метагенетических животных, если они обитают в несходных условиях, могут эволюировать разными темпами и в различных направлениях^(3,4). У метагенетических кишечнополостных эта несогласованность эволюции разных поколений выступает наиболее отчетливо. Выше уже было показано, что эволюция медуз идет в направлении развития органов движения, пищеварительной системы и органов чувств. Развитие полипоидного поколения подчинено другим закономерностям и идет по пути совершенствования защитного скелета и упорядочения в расположении полипов на колонии. Строгая закономерность в расположении полипов способствует более полному облову пространства, занимаемого колонией. Уже нами было показано, что в колониях *Hydroidea* рациональность в расположении полипов может достигать высокого совершенства⁽⁵⁾. У сцифоидных редко образуются постоянные колонии, но там, где они имеются (у некоторых видов из отряда *Coronata*), строение колонии и расположение полипов очень сходны с таковыми у гидроидов.

Развитие колоний от низших форм к высшим приводит к подчинению отдельных особей всей колонии как единому морфо-физиологическому целому⁽⁶⁾. Очень существенно отметить, что на определенной стадии развития колонии в интеграцию вовлекается также и медузоидное поколение. При этом медузы прекращают отрываться от колонии и претерпевают де-

градацию. Хорошо известен сравнительно-анатомический ряд редукции гидромедузы через стадию прикрепленного медузоида и гонофора до споросака (7). Среди гидроидных во всех семействах интеграция приводит к редукции медуз у части видов или даже у всех видов семейства. Наиболее глубокие изменения претерпели представители отряда Hydrida. При переходе к пресноводному образу жизни ими полностью утрачены следы метагенеза, и полипы этого отряда вторично получили половую функцию.

В ряде случаев главенствующую роль в интеграции колонии гидроидных получает один из ее полипов. Известен ряд форм (*Corymorpha*, *Branchiocerianthus*, *Myriothela* и др.), колония которых состоит из одного полипа и многочисленных (обычно деградированных) медузоидных особей. Редукция медузоидного поколения и прекращение его отрыва от полипов наблюдается и в классе сцифоидных. Некоторыми зоологами (8) сцифоидные, относящиеся к отряду *Stauromedusae*, трактуются не как медузы, а как видоизмененные сцифополипы. Общий план строения и многие детали анатомии сцифистом и ставромедуз действительно очень сходны. У тех и других имеется известное сходство в форме тела. Тениоли сцифистом аналогичны септам ставромедуз. У тех и других имеется по 4 эктодермальных воронки на ротовом диске. Внутри стенок воронок и септ (тениолей) одинаково расположена мускулатура. В верхней части септ (тениолей) у тех и других имеются отверстия, соединяющие между собой соседние гастральные камеры. Одинаково устроена глотка. В то же время ставромедузы обладают рядом черт сходства некоторых деталей строения орального конца тела со свободноплавающими медузами. «Руки» ставромедуз, возможно, аналогичны педалиям кубомедуз — и на тех, и на других развиваются группы шупалец. У представителей этих двух отрядов сходное строение имеют гонады, отсутствующие у сцифистом. Вследствие смещения признаков полипа и медузы и возникли два противоречивые взгляда на природу ставромедуз. Согласно первому, как указывалось выше, ставромедузы считаются полипами (8); чаще принято относить их к медузам (9-11).

Нам кажется, что ставромедузы являются сцифоидными, которые вторично утратили метагенез. Их нижняя часть соответствует сцифистоме, верхняя — редуцированной неотделившейся медузе. Таким образом, ставромедузы могут быть сравнены с указанными выше одиночными гидрополипами, несущими редуцированных медуз.

Интересно отметить, что в этом случае интеграции полипы сильно увеличиваются в размерах. *Corymorpha*, *Myriothela* и в особенности *Branchiocerianthus* являются наиболее крупными гидрополипами. Ставромедузы также значительно превышают размеры сцифистом других сцифомедуз. Возможно, что именно увеличение размеров тела полипа приводит к усилению его значения в жизненном цикле и подавлению медузоидного поколения.

Некоторые метагенетические гидроидные и сцифоидные утратили полипоидное поколение. К ним относятся гидромедузы *Trachylida*, а из сцифоидных — отдельные группы видов, например род *Pelagia*. Как большинство трахилид, так и *Pelagia* являются формами, населяющими открытое пространство моря, где отсутствие подходящего субстрата сделало невозможным прикрепление сидящего полипоидного поколения. Поэтому при заселении пелагиали все эти формы утратили полипоидное поколение. Из планулы у них образуется непосредственно молодая гидромедуза или эфира. Эти примеры показывают, что на первых порах отклонения от типичных жизненных циклов, если они вызваны одной и той же причиной, приводят у гидроидных сцифомедуз к сходным результатам.

Высокий уровень интеграции колонии может отодвинуть метагенез, бывший до этого ведущим фактором эволюции, на второй план или даже совершенно устранить его. Так, после образования свободноплавающих полиморфных колоний сифонофор пути эволюции этой группы значительно отклонились от основного пути развития других гидроидных. То же можно сказать и относительно *Hydrocorallia*. Редукция медузоидного поколения

и приобретение известкового скелета ставят гидрокораллов в совершенно особое положение среди других гидроидных. Пути эволюции этой группы идут в направлении интеграции полипоидных особей, слияния их в единую колонию-особь. Таким образом, эволюция этой группы гидроидных может быть сопоставлена с эволюцией мадрепоровых кораллов, которые также обнаруживают отчетливую тенденцию к объединению отдельных особей колонии в единый организм.

Эволюция Hydrozoa и Scyphozoa — двух классов кишечнополостных — проходила в одно время и в одинаковых условиях среды. На развитие этих групп в течение длительного периода оказывал огромное влияние метатенез, значение которого чрезвычайно велико и в настоящее время. Под влиянием метатенеза, при прочих равных условиях, у Hydrozoa и Scyphozoa конвергентно вырабатывались одинаковые адаптации; вся эволюция этих двух групп шла параллельными путями. Вследствие этого у гидроидных и сцифоидных и сейчас наблюдается конвергентное сходство жизненных циклов и морфология обоих поколений.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
5 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. L. K r a m p, Videnskab. Meddel., 105 (1944). ² Д. В. Н а у м о в, Тр. Зоол. инст. АН СССР, 13 (1953). ³ Д. В. Н а у м о в, ДАН, 108, 3 (1956). ⁴ J. E. M o g t o n, Nature, 180, 4577 (1957). ⁵ Д. В. Н а у м о в, Тр. Ленингр. общ. естествоисп., 73, 4 (1957). ⁶ А. А. З а х в а т к и н, Сравнительная эмбриология низших беспозвоночных, М., 1949. ⁷ В. Н. Б е к л е м и ш е в, Основы сравнительной анатомии беспозвоночных, М., 1944. ⁸ N. K a s s i a n o w, Zs. wiss. Zool., 69, 3 (1901). ⁹ A. G. M a y e r, Medusae of the World, 3, 1910. ¹⁰ В. А. Д о г е л ь, Руководство по зоологии под ред. Л. А. Зенкевича, 1, М., 1937. ¹¹ M. T h i e l, Bronns Klassen und Ordnungen des Thierreichs, 2, Abt. 2, Buch 2 (1936)

Б. И. ХОДОРОВ

ИЗМЕНЕНИЯ СИЛЫ БЕЗУСЛОВНОГО РЕФЛЕКСА КАК ОСНОВА ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВРЕМЕННОЙ НЕРВНОЙ СВЯЗИ

(Представлено академиком И. С. Бериташвили 30 IV 1959)

В настоящей работе приводятся новые экспериментальные данные о закономерностях образования условных двигательных оборонительных рефлексов. На основании анализа этих данных делается заключение, согласно которому важнейшим условием образования в коре больших полушарий полной и прочной временной связи является сочетание во времени действия индифферентного агента с изменениями силы безусловного раздражения. Образование условного рефлекса при предшествовании индифферентного раздражения безусловному (⁸, ⁴) является частным случаем этого более общего правила—прочная временная связь может быть образована и при сочетании индифферентного агента с усилением уже действующего (т. е. начатого перед индифферентным) безусловного раздражения.

«Слияние раздражений из двух корковых пунктов», необходимое для образования условного рефлекса (¹⁰), происходит не только при обычных сочетаниях раздражителей, но, вопреки существующим представлениям, также и при покрытиях. Однако, поскольку в последнем случае момент возникновения безусловного возбуждения из сочетания выпадает, условный рефлекс не образуется.

М е т о д и к а. Опыты ставились на 6 собаках по двигательной электрооборонительной методике. Производилась регистрация движений обеих задних конечностей (с помощью наколенников Петропавловского) и дыхания собаки. Электрокожное раздражение (импульсный ток частотой 70 гц при длительности импульса 1 мсек.) наносилось на правую заднюю конечность животного. В большинстве опытов применялся ток околопороговой силы (на 10—30% выше порога).

Применялось два вида сочетаний индифферентного (звонок, тон или свет) и безусловного раздражителей: обычные покрытия и так называемые «покрытия с усилением» (¹³ в, г, д). При обычных покрытиях индифферентный агент применялся на фоне безусловного раздражения (через 5 сек. после его начала), после чего сила безусловного раздражения не изменялась. В отличие от этого, при «покрытиях с усилением» каждое применение индифферентного раздражения на фоне безусловного сопровождалось скачкообразным усилением (в 1,5—2 раза) действующего электрокожного раздражения. Интервал времени между началом действия индифферентного агента и моментом усиления тока составлял обычно 1 сек.

Результаты. Взаимодействие раздражителей при повторных применениях индифферентного агента на фоне безусловного рефлекса. Эта серия опытов проводилась на 4 собаках. В течение недели собаки приучались к станку, после чего мы приступали к испытанию действия индифферентного раздражителя.

Первые применения индифферентных раздражителей на фоне безусловного двигательного оборонительного рефлекса у всех собак вызывали активную ориентировочную реакцию: поворот головы и глаз в сторону источ-

ника звука или света, настораживание, затем оглядывание. При этом, как правило, отчетливо изменялась и двигательная-оборонительная реакция животного. В большинстве случаев она усиливалась (рис. 1А, 1 *пт*, 2 *пт*; рис. 2А, 2 *пз*, 3 *пз*), но иногда (при возникновении сильной ориентировочной реакции) присоединение индифферентного раздражителя вызывало ослабление безусловного рефлекса (рис. 2А, 1 *пз*) или же смешанную реакцию: сначала ослабление сгибания конечности, а затем новое его усиление. Соответственно изменялось и дыхание собаки.

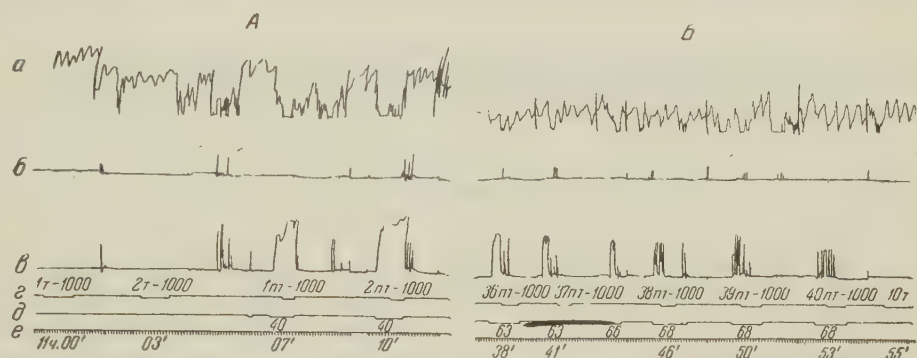


Рис. 1. Применение индифферентного раздражителя (тон 1000 гц) на фоне безусловного оборонительного двигательного рефлекса. Собака Каштан. А — опыт № 1, 10.11.1958 г.; Б — опыт № 5, 14.11.1958 г. а — пневмограмма; б — движение левой задней конечности; в — движение правой задней конечности; з — отметка звукового раздражения (числа над ней — порядковые номера сочетаний раздражителей; *пт* — покрытие тона, *т* — изолированное применение тона), д — отметка электрокожного раздражения. (числа под линией 5 — напряжение раздражающего тока); е — отметка времени (1 сек.)

При повторных применениях индифферентного раздражителя на фоне безусловного рефлекса эта картина претерпевала характерное изменение: суммационные эффекты (усиление безусловной реакции) прогрессивно ослаблялись и в конце концов почти полностью исчезали. Теперь почти каждое

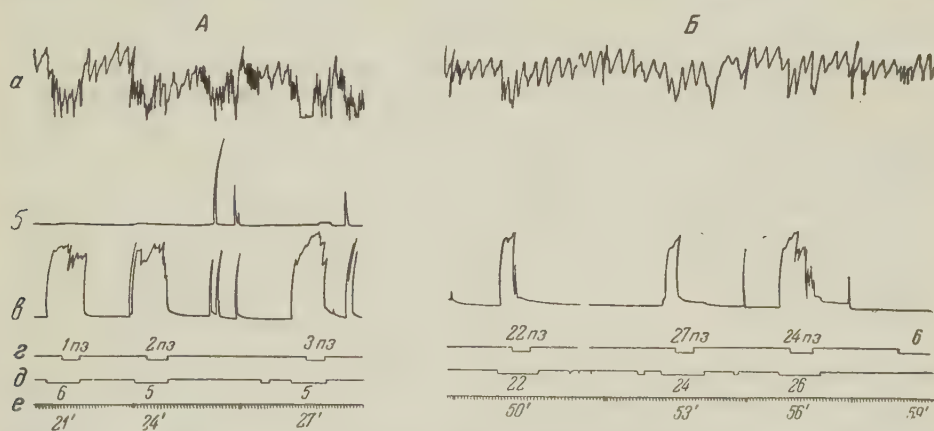


Рис. 2. Повторное применение звонка на фоне безусловного рефлекса у собаки Полкан. А — опыт № 1, 9. VII 1958 г.; Б — опыт № 4, 12. VII 1958 г. Обозначения те же, что на рис. 1; *пз* — покрытие звонка

применение покрываемого агента на фоне электрокожного раздражения вызывало резкое затормаживание безусловного рефлекса (рис. 1Б, 3б *пт* — 40 *пт*; рис. 2Б, 22 *пз* — 24 *пз*). Это превращение в процессе покрытий индифферентного раздражителя в условный тормоз для собственного безусловного рефлекса имело место у всех исследованных нами собак. Различие состояло лишь в количестве сочетаний, необходимых для получения

этих тормозных эффектов. У собаки Полкан стойкие тормозные реакции появились уже после 21 покрытия, у Каштана — после 30, у Кудрявой — после 38, у Джульбарса — после 28 покрытий.

При проведении рассматриваемых опытов у всех собак после каждого 5—7 покрытий мы испытывали изолированное действие покрываемых раздражителей. Однако ни в одной из проб эти раздражители не обнаруживали даже намека на положительный условный эффект (рис. 1Б, 10 т; рис. 2Б, 6).

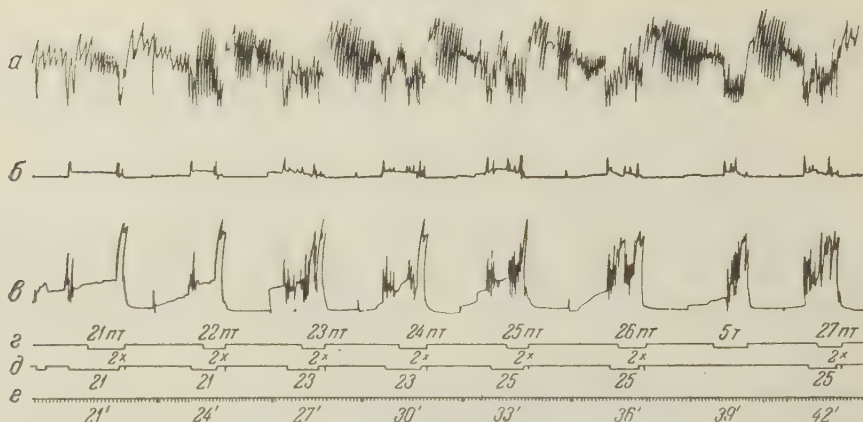


Рис. 3. Образование условного рефлекса при «покрытиях с усилением» у собаки Дик. Опыт № 207, 27 IX 1958 г. Обозначения те же, что на рис. 1. Момент усиления тока обозначен подъемом, а затем новым опусканием отметки безусловного раздражения (с 10-й по 12-ю сек.). 2х — степень усиления тока

Из анализа полученных данных вытекает ряд важных выводов. Активный характер реакции собаки на действие индифферентного агента и вызываемое им усиление безусловного рефлекса прежде всего свидетельствуют о том, что фоновое безусловное раздражение не препятствует ни восприятию корой индифферентного раздражителя (ср. (^{1,2,7})), ни проведению возникшего в анализаторе возбуждения в центр безусловного рефлекса. Далее приходится признать, что «слияние раздражений из двух корковых пунктов» — суммационный рефлекс, необходимый по И. П. Павлову для образования временной нервной связи, происходит и при покрытиях, хотя условный рефлекс при этом и не срабатывает (ср. (¹³, а, г, д.)).

Специальный интерес представляет тот факт, что в процессе повторных покрытий индифферентный раздражитель приобретает способность оказывать отрицательное влияние не только на условные рефлексы (что было известно и ранее (^{10,4,11})), но и на безусловные: он начинает вызывать прямое их торможение. В наиболее отчетливой форме это тормозящее действие проявлялось в тех случаях, когда сила электрокожного раздражения была невелика (на 10—30% выше порога). Можно полагать, что в этом случае тормозился главным образом корковый компонент безусловного рефлекса и что торможение локализовалось непосредственно в корковом представительстве оборонительного центра.

Выработка условного рефлекса при «покрытиях с усилением». Убедившись в том, что при обычных покрытиях индифферентный раздражитель не приобретает положительного сигнального значения, мы перешли к новому виду сочетаний — «покрытиям с усилением». С этой целью у 5 собак каждое применение звукового стимула (звонка, тона) на фоне безусловного рефлекса мы начали сопровождать усилением действующего тока. Результат не замедлил сказаться. Тормозные эффекты, вызываемые звуковым раздражителем при его присоединении к безусловному рефлексу, резко ослабились, а затем сменились на положи-

тельные: присоединение звонка или тона начало вызывать отчетливое и постоянное усиление безусловной двигательной реакции. Еще через несколько таких сочетаний звуковой раздражитель приобрел способность вызывать условную двигательную реакцию и при его изолированном применении.

На рис. 3 приведена кимограмма опыта на собаке Дик, в котором тон, применяемый на фоне безусловного раздражения, приобрел способность сначала оказывать усиливающее влияние на безусловный рефлекс (23 *nm* — 26 *nm*), а затем и самостоятельно вызывать условную двигательную реакцию (5 *m*).

Таким образом, у всех исследованных нами собак усиление безусловного электрокожного раздражения вслед за присоединением к нему индифферентного (или даже тормозного) раздражителя приводило к образованию условного двигательного-оборонительного рефлекса.

Предшествующее безусловное раздражение не препятствовало ни образованию, ни укреплению этой временной связи (ср. ^(2, 4-7)),

Сходство между условиями образования временной связи при обычных сочетаниях раздражителей и при «покрытиях с усилением» состоит в том, что в обоих случаях применение индифферентного агента сопровождается резким скачкообразным изменением состояния центра безусловного оборонительного рефлекса: в первом случае — переходом его из состояния относительного покоя в состояние безусловного возбуждения, во втором — резким усилением уже начавшегося безусловного возбуждения.

Это позволяет заключить, что не сила безусловного раздражения и не его длительность, а именно факт изменения этой силы во времени — градиент раздражения — является тем фактором, который играет решающую роль в процессе образования условного рефлекса. Полноценная временная связь образуется в коре только в том случае, когда действие индифферентного агента сопровождается возникновением нового или резким усилением уже существующего безусловного раздражения. При покрытиях этот момент из сочетания выпадает, и это затрудняет или делает совершенно невозможным (как это имело место в первой серии наших опытов) образование временной связи.

Дальнейшие исследования покажут, почему именно начало безусловного раздражения («оп эффект» раздражителя) столь важно для замыкания временной связи — играет ли здесь роль активизирующее влияние ориентировочной реакции (ср. ⁽¹²⁾), вызываемой безусловным агентом, или же дело идет о каком-то другом механизме. Можно, однако, полагать, что подобно тому как изучение градиента раздражения привело общую физиологию возбудимых тканей к открытию ряда новых важных механизмов нервной деятельности, точно так же исследование роли градиента безусловного раздражения в процессе образования условных рефлексов позволит приблизиться к пониманию интимных механизмов замыкания временной связи.

Институт хирургии им. А. В. Вишневского

Академии медицинских наук СССР

Поступило

9 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. К. Анохин, а) Тр. физиол. лаб. акад. И. Павлова, 2, 1, 107 (1927); б) Проблемы высшей нервной деятельности, М., 1949. ² П. К. Анохин, Е. Стреш, Физиол. журн. СССР, 17, 6 (1934). ³ Э. А. Асратян, Тр. физиол. лаб. им. И. П. Павлова, 10, 282 (1941). ⁴ И. С. Беритов, Индивидуально-приобретенная деятельность центральной нервной системы, Тифлис, 1932. ⁵ A. Zbrozyna, Bull. de l'Acad. Polonaise Sci., 6, № 5 (1957). ⁶ В. М. Касьянов, Проблемы высш. нервн. деят., М., 1949. ⁷ Ю. М. Конорский, Общед. сессия, посв. 10-летию со дня смерти И. П. Павлова, 1948, стр. 225. ⁸ А. Н. Крестовников, Тр. общ. русск. врачей в СПб, 1913; Изв. Петр. науч. инст. им. Лесгафта, 3, 109 (1921). ⁹ Б. И. Пакович, 17-е совещ. по пробл. высш. нервн. деят. Тезисы, 1956. 18-е совещ. по пробл. высш. нервн. деят. Тезисы, в. 3, 1958. ¹⁰ И. П. Павлов, Полное собр. сочинений, 3, кн. 2, 94, 1951. ¹¹ М. К. Петрова, Тр. физиол. лаб. акад. И. Павлова, 5, 49 (1933). ¹² Е. И. Соколов, Восприятие и условный рефлекс, М., 1958. ¹³ Б. И. Ходоров, а) Журн. высш. нервн. деят., 5, 1 (1955); б) 16-е совещ. по пробл. высш. нервн. деят., Тезисы, 1953, стр. 235; в) Докл. Московск. общ. физиологов, 1955; г) 17-е совещ. по проблемам высш. нервн. деят. Тезисы, 1956, стр. 137; д) 18-е совещание по пробл. высш. нервн. деят. Тезисы, 1958, в. 3, стр. 177; е) Журн. высш. нервн. деят., 6 (1958).

С. Н. ОЛЕНЕВ

К ЭМБРИОНАЛЬНОМУ ГИСТОГЕНЕЗУ ПИГМЕНТНОГО ЭПИТЕЛИЯ СЕТЧАТКИ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 9 V 1959)

Развитие пигментного эпителия сетчатки и его пигмента исследовалось в эмбриогенезе (¹⁻⁴) и в культуре тканей (⁵⁻⁸). Существуют различные теории происхождения пигмента: а) ядерного (⁹⁻¹²); б) митохондриального (^{3, 13, 14}) — пигмент образуется в результате меланизации митохондрий; в) липохондриального (⁵) — пигмент является включением липоидного происхождения; г) из аппарата Гольджи (^{4, 15}); д) из специального пигментообразовательного центра (⁸).

Относительно изменения формы пигмента данные противоречивы. Одни исследователи (^{4, 15}) считают, что округлозернистый и игольчатый пигменты не однородны и не переходят один в другой. По мнению других (¹²), пигментное зерно обладает внутренней структурой. Оно окружено аргирофильной мембраной, внутри находится «х-тельце», обращенное кнаружи пигментного зерна. От него отпочковываются пигментные гранулы. Из наблюдения, что «х-тельце» красится пиронином, делается вывод, что пигмент — производное ядра.

Дифференцировке пигментного эпителия и образованию его бородки уделялось недостаточно внимания.

Наше исследование, проведенное на курином зародыше, имело целью:

1) проследить морфологические изменения пигментного эпителия в ходе развития, выяснить возникновение пигмента, изменение его формы и появление бородки пигментного эпителия;

2) установить динамику содержания нуклеопротеидов.

Развитие пигментного эпителия глаза куриного зародыша прослежено на сериях парафиновых срезов. Стадии: 72, 78, 88, 95, 100, 104, 120, 162, 191 час. инкубации, 11, 15, 17, 19, 21 суток инкубации (цыпленок еще в яйце), однодневный цыпленок, взрослая курица. Препараты фиксировались по Карнуа и красились гематоксилин-эозином, метилгрюн-пиронином для выявления РНП (рибонуклеопротеидов) с контролем по Браше; проводилась также реакция на ДНП (дезоксирибонуклеопротеиды) по Фельгену.

Изучение показало, что на стадии 72 час. инкубации листок пигментного эпителия составляет $\frac{1}{3}$ толщины сетчатки, в дальнейшем идет процесс уплощения эпителия и увеличения толщины сетчатки, так что на стадии 95 час. пигментный эпителий составляет $\frac{1}{4}$, на стадии 120 час. $\frac{1}{5}$, на стадии 191 часа $\frac{1}{10}$, у взрослой курицы $\frac{1}{6}$ толщины сетчатки. Изменяется в процессе развития и характер эпителия. На стадии 72 час. он ложнодвурядный, местами переходящий в однорядный; на стадии 88 час. — высокопризматический, однако ядра расположены не строго на одном уровне. Со стадии 162 час. эпителий принимает низкопризматический характер, который изменяется только после образования бородки пигментного эпителия на 20 день, перед

самым проклеиванием цыпленка из яйца. Наряду с изменением характера эпителия снижается митотическая активность и меняются размеры ядер.

Стадия инкубации, час.	Размер ядер, μ
72	13,4×6,4
88	10,6×5,3
95	10,2×6,0
104	5,3×5,3
120	4,0×3,0
161	3,4×2,6
15-дн. цыпл.	2,6×2,5
Взросл. курица	2,6×2,5

Пигмент в виде мелких округлых или едва вытянутых зерен появляется со стадии 104 час. (в среднем 1—3 зерна в клетке на срезе). Зерна рассеяны в цитоплазме, но преобладают в базальных отделах клеток. На стадии 12 час. число зерен пигмента в клетке на срезе увеличивается в среднем до 5—6.

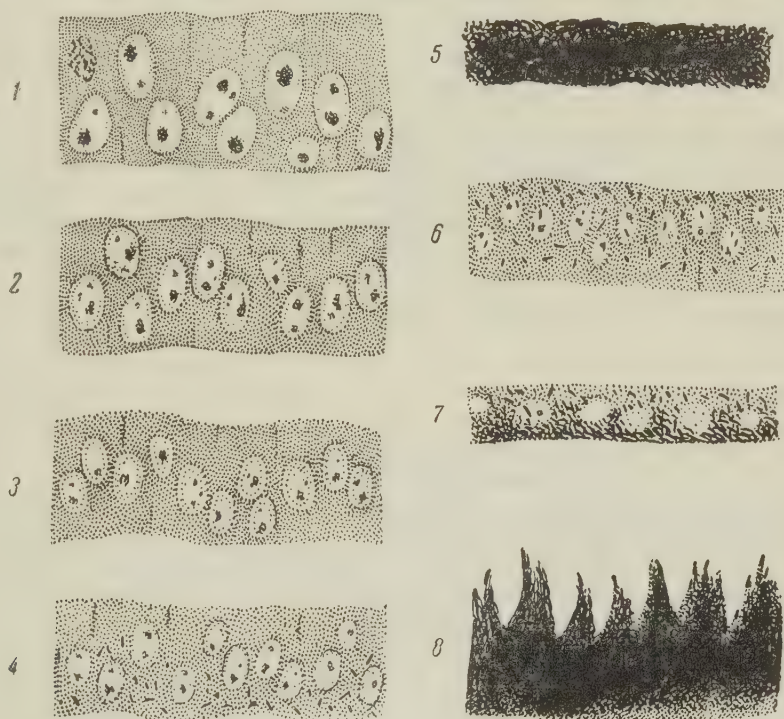


Рис. 1. Эмбриональный гистогенез пигментного эпителия сетчатки куриного зародыша (схема). 1 — 72 часа инкубации, 2 — 88 час., 3 — 95 час., 4 — 104 часа, 5 — 120 час., 6 — 161 час., 7 — 15 дней инкубации; 8 — взрослая курица. Об. 90 ок. 10×

Форма гранул пигмента приближается к игольчатой, но есть и округлые, причем у края глазного бокала пигмент распределен более диффузно, а у основания глазного бокала пигмент преобладает в базальных отделах клеток. В дальнейшем количество пигмента увеличивается (162 часа — в среднем 25—30 зерен в срезе на клетку; 191 час — 35 на клетку), причем почти весь пигмент игольчатой формы. На всех последующих стадиях пигмент целиком забивает цитоплазму.

Одновременно с этими морфологическими изменениями наблюдалось снижение содержания РНП. Если на стадии 72 час. наличие РНП в пигментном эпителии почти не отличалось от содержания их в сетчатке, то на стадии 191 часа содержание РНП было очень малым по сравнению с сетчаткой.

С уменьшением ядра и цитоплазмы уменьшается в размерах пиронинофильное ядрышко. Относительно крупное и заметное на стадии 72—78 час., оно делается мелким и плохо заметным на стадии 161 часа инкубации. ДНП наблюдались в митотических фигурах, а также в ядре вблизи ядерной оболочки и ядрышка. Количественные изменения их в процессе развития визуально не замечены.

На стадии 19 дней инкубации бородки еще нет. Впервые она наблюдается на стадии 21 дня в яйце у цыпленка, только еще начинающего проклевываться. Для того чтобы при извлечении из яйца глаз был еще нефункционирующим, цыпленок был убит в яйце хлороформом. Это раннее развитие бородки, по-видимому, говорит о светочувствительности сетчатки уже к концу нахождения цыпленка в яйце.

На плоскостных неокрашенных препаратах (на стадиях 15—21 дня инкубации, вылупившийся цыпленок, взрослая курица) все клетки эпителия одноядерны, в отличие от пигментного эпителия кролика, имеющего, по данным Я. А. Винникова⁽⁶⁾, много двуядерных клеток.

Нельзя согласиться с утверждением Е. Güttles^(4, 15), что имеется два отдельных вида пигмента — игольчатый и округлозернистый. Судя по наличию промежуточных форм, округлые зерна пигмента переходят в игольчатые.

Изменение формы и размеров ядер является выражением эпендимоглиальной специфичности, которая была подмечена Я. А. Винниковым в культуре ткани⁽⁶⁾ и в ходе эмбрионального гистогенеза — А. Г. Кнорре⁽¹⁶⁾. Данные этих авторов, так же как и наши, противоречат утверждениям G. Gogliа⁽⁷⁾ о превращении клеток пигментного эпителия *in vitro* в гистиоциты. Рассасывание и переваривание меланина и изменение формы клеток, наблюдаемое этим исследователем, можно рассматривать как дегенеративные явления.

Ленинградский педиатрический
медицинский институт

Поступило
5 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Ucke, Zur Entwicklung des Pigmentepithels der Retina Diss., St. Petersburg, 1891. ² Н. Кочетов, Тр. имп. общ. естеств., 29, № 1, 1911. ³ П. Б. Макаров, Арх. анат., гист. и эмбриол., 8, 1928. ⁴ E. Güttles, Zs. Zellforsch., 39, 168 (1953). ⁵ I. Fischer, Arch. exper. Zellforsch., 21, 92 (1937). ⁶ Я. А. Винников, Арх. анат., гист. и эмбриол., 23, № 1—2, 157 (1940). ⁷ G. Gogliа, Boll. Soc. Ital. biol. sperim., 31, № 1—2, 153 (1955). ⁸ N. Weissenfels, Zs. Zellforsch., 45, 60 (1956). ⁹ E. Roesle, Zs. Krebsforsch., 2, 291 (1904). ¹⁰ E. Meirowsky, Über den Ursprung des melanotischen Pigmentes der Haut und des Auges, Leipzig, 1908. ¹¹ A. Jeliaszkowa-Paspalewa, Zs. wiss. Zool., 137, 365 (1936). ¹² E. Meirowsky, L. W. Freeman, Dermatologia (Napoli), 1, 146 (1950). ¹³ E. Luna, Arch. ital. anat. embriol., 18, 146 (1920). ¹⁴ G. Renyi, J. Morphol. and Physiol., 30, 415 (1924). ¹⁵ E. Güttles, Zs. Zellforsch., 39, 260 (1953). ¹⁶ А. Г. Кнорре, Дифференцировка клеточного материала эмбриональных зачатков. Автореф. докт. диссертации, Л., 1949.

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Б. Р. БРУСКИН

**ГИСТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИКОГЕНА
У СИБИРСКОЙ ДВУУСТКИ**

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 11 V 1959)

Изучение биохимии и физиологии гельминтов выдвигается в настоящее время как одна из важных проблем современной гельминтологии (¹). Цель нашей работы — изучение обмена веществ у сибирской двуустки *Opisthorchis felinus* (Rivolta, 1884) с последующим изысканием химических и физических методов направленного воздействия на него.

Обмену веществ у трематод посвящено очень мало работ (^{2,3}); несколько лучше он изучен у нематод и цестод. Все исследователи считают, что дыхание у эндопаразитических червей анаэробное, что связано с полным или почти полным отсутствием кислорода в разных отделах кишечника, пузырной и печеночной желчи (⁴). В связи с приспособлением к существованию в бескислородной среде гельминты обладают большим запасом гликогена, так что в этих условиях ни жиры, ни белки не могут использоваться в качестве энергетического материала (^{5,6}).

В резком противоречии с изложенным находятся данные Н. А. Голубевой (⁷), которая, не обнаружив гликогена в деятельных органах сибирской двуустки, утверждает, что эта трематода является аэробом, и возможным источником кислорода считает кровь ее дефинитивного хозяина.

В связи с поставленной задачей и несоответствием данных Н. А. Голубевой с выводами других авторов нами было изучено гистохимическим методом цветного обнаружения полисахаридов по Шабдашу накопление и распределение гликогена в тканях *Opisthorchis felinus*. Окраска кармином по Бесту, которая использовалась в большинстве работ, по мнению А. Л. Шабдаша (⁸), не может считаться пригодной для исследовательских целей обнаружения гликогена в силу ее химической неспецифичности. Окраска гликогена по Шабдашу находит применение в гельминтологии (⁹).

Для приготовления препаратов сибирская двуустка фиксировалась нами в живом виде в смеси 96% спирта и формалина (100 : 5) и смесях Шабдаша (¹⁰). Окраска производилась реактивом Шиффа по методу Шабдаша (¹⁰). Толщина срезов не превышала 6—7 м. Контролем служили препараты с предварительно разрушенным амилазой гликогеном.

Общий вид распределения гликогена в теле сибирской двуустки представлен на рис. 1, из которого видно, что основным местом скопления гликогена является паренхима. Гликоген здесь располагается между петлями матки, вдоль кишечника и канала выделительной системы, вокруг половых желез. Гликоген имеет вид крупных зерен и глыбок разнообразной формы и располагается экстрацеллюлярно (рис. 2). Подобное расположение гликогена в паренхиме ряда трематод отмечает Ортнер-Шонбах (¹¹), красившая свои препараты кармином по Бесту.

Большое количество гликогена обнаруживается в желточниках, которые окрашиваются в интенсивный красно-фиолетовый цвет.

Яйцевые клетки на всех стадиях развития гликогена не содержат. Нет его и в яичнике (рис. 1, б, 4). Под скорлуповой оболочкой яйцеклетка окружена окрашенными в красно-фиолетовый цвет желточными шарами.

В семенниках гликоген почти не выявляется (рис. 1 б, 2). Наличие в семенниках окрашенной в слабо-розовый цвет сети перекрещивающихся нитей следует, очевидно, объяснить как реакцию гликопротеидов с реактивом Шиффа, так как подобная картина наблюдается и при предварительном разрушении гликогена амилазой. Зрелые сперматозоиды, однако, содержат некоторое количество гликогена, на что указывает отчетливая окраска содержимого семяприемника (рис. 1 б, 3). По всей вероятности, гликоген здесь накапливается как запасной энергетический материал. Мелкие зерна гликогена обнаруживаются и вокруг мужской половой поры (рис. 3, 3).

Большое количество гликогена содержится в присосках, особенно в брюшной (рис. 3, 1), но гранулы его здесь значительно мельче, чем в паренхиме. Очень мало гликогена в кожно-мускульном мешке, и почти нет его в стенках кишечника и матки.

Полученные данные позволяют нам не согласиться с выводами Голубевой (7). Скопление большого количества гликогена вокруг деятельных органов (семенников, кишечника, яичника, присосок) говорит о том, что основным энергетическим источником для сибирской двуустки является гликоген. Учитывая же, что трематода живет почти в анаэробных условиях, можно утверждать, что аноксобиоз является основной формой дыхания сибирской двуустки. Источником ошибки Голубевой, по нашему мнению, является несовершенство использованной ею методики окраски гликогена и, возможно, поздняя фиксация трематод. В последнем мы имели возможность убедиться при окрашивании по методу Шабадаша двуусток, фиксированных через 14 час. после их гибели. Окраска препаратов в этом случае приближалась к окраске контрольных; гликоген в теле *Opisthorchis felipeus* полностью исчезал.

Кемеровский государственный
медицинский институт

Поступило
11 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. И. Скрябин, Тр. гельминтологич. лаб. АН СССР, 7 (1954). ² E. Weiland, Th. Grand, Zs. vergl. Physiol., 4, 2 (1926). ³ А. С. Лутта, Ученые зап. Лен. ун-в., 43, 11 (1939). ⁴ Th. Grand, H. Weise, Zs. vergl. Physiol., 18, 2, 33 (1932). ⁵ А. С. Лутта, Усп. соврем. биол., 12, 2 (1940). ⁶ И. И. Иванов, Тр. гельминтологич. лаб. АН СССР, 4 (1950). ⁷ Н. А. Голубева, Мед. паразитол. и паразитарн. болезни, 14, 4 (1945). ⁸ А. Л. Шабадаш, Гистохимия гликогена нормальной нервной системы, М., 1949. ⁹ Э. Л. Гликина, Г. Ф. Березенцева, Мед. паразитол. и паразитарн. болезни, 27, 5 (1958). ¹⁰ Г. И. Роскин, Л. Б. Левинсон, Микроскопическая техника, М., 1957. ¹¹ P. Ortner-Schönbach, Arch. f. Zellforschung, 2, 3 (1913).

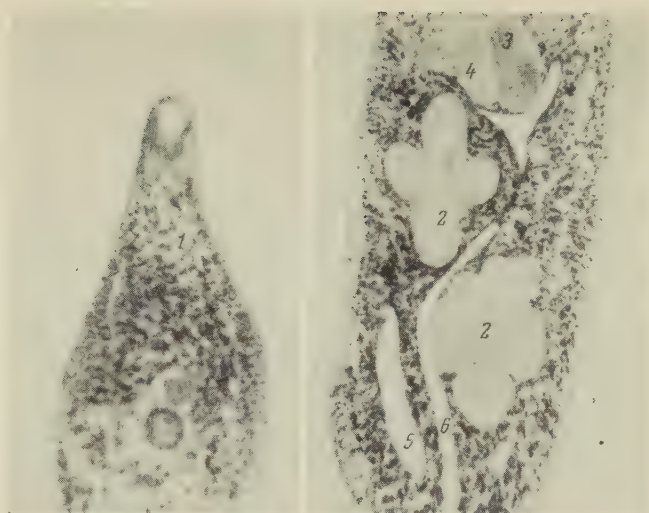


Рис. 1. Общий вид локализации гликогена в теле сибирской двуустки. *а* — передний конец, *б* — задний конец. 1 — зерна гликогена в паренхиме, 2 — семенники, 3 — семяприемник, 4 — яичник, 5 — кишка, 6 — экскреторный канал. Окраска на гликоген по Шабдашу. 36 ×

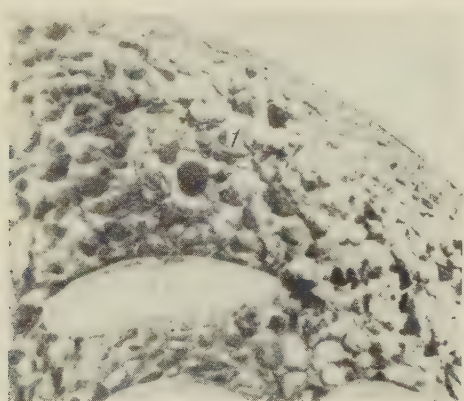


Рис. 2. Фрагмент разреза заднего конца тела сибирской двуустки. 1 — зерна гликогена. Окраска на гликоген по Шабдашу. 270 ×

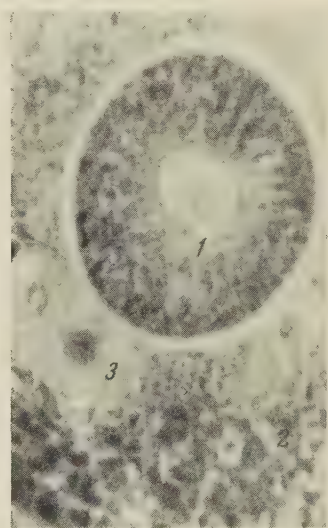


Рис. 3. Разрез брюшной присоски сибирской двуустки. 1 — зерна гликогена в присоске, 2 — зерна гликогена в паренхиме, 3 — отверстие мужской половой системы. Окраска на гликоген по Шабдашу. 144 ×

Е. М. КАРМАНОВА

**О БИОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ НЕМАТОДЫ *DIOSTOPHUME RENALE*
(GOEZE, 1782)**

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 11 V 1959)

Dioctophyme renale (Goeze, 1782) — гигантская нематода, паразитирующая в почках и брюшной полости млекопитающих.

Дефинитивными хозяевами этой нематоды являются представители отряда Carnivora. Однако в литературе описаны случаи паразитирования *D. renale* у свиней, крупного рогатого скота, лошади и даже человека.

До самого последнего времени биологический цикл этой нематоды оставался неизвестным, несмотря на то, что многие исследователи прошлого и настоящего столетия пытались разрешить этот вопрос.

В 1870 г. Бальбиани ⁽⁴⁾ наблюдал развитие яиц *D. renale* до момента образования инвазионной личинки. Он установил, что во внешней среде личинка не выходит из яйца. Бальбиани, а позднее Лейкарт безуспешно пытались заразить собак зрелыми яйцами *D. renale*. Ими был сделан вывод, что для развития нематоды необходим промежуточный хозяин.

В 1922 г. Чуреа ⁽⁵⁾ экспериментально заразил щенка диоктофимозом путем скармливания ему личинок нематод из язя. Аналогичных личинок у рыб впоследствии находили и другие исследователи.

Однако наличие рыбы как облигатного промежуточного хозяина *D. renale* не могло объяснить случаев заражения диоктофимозом крупного рогатого скота и лошадей.

В 1950 г. была опубликована большая работа Вудхэда ⁽⁶⁾, посвященная циклу развития *D. renale*, явившаяся итогом многолетних наблюдений автора. Вудхэд пишет, что 11-месячной культурой яиц ему удалось экспериментально заразить мелких олигохет *Cambarnicola vitrea* и *C. chirocephala* (сем. Branchiobdellidae), обитающих в жаберной полости раков.

Согласно данным этого автора, личинки II и III стадий *D. renale* морфологически, якобы, неотличимы от личинок волосатиков (Gordiidae). Такой своеобразный тип личинок нематод, который не встречается ни в одном из отрядов нематод, автор назвал гордиидным. Личинок *D. renale* IV стадии Вудхэд находил в рыбах (бычках), которые, как он предполагает, заражаются от бразхиобделлид. Однако экспериментально заразить рыб путем скармливания им личинок «гордиидного» типа Вудхэду не удалось.

Вместе с тем, скармливая норкам личинок IV стадии *D. renale* от рыб, Вудхэду удалось заразить этих экспериментальных животных, в почках которых через 5 мес. паразиты достигли половой зрелости.

Из работ Вудхэда вытекают следующие два основных вывода: 1) нематода *D. renale* развивается при участии двух промежуточных хозяев, что не свойственно нематодам всех известных подотрядов и 2) II и III стадии личинок нематоды *D. renale* характеризуются «гордиидным» типом строения. Названные две особенности биологии *D. renale* ставят эту нематоду в совершенно особое, изолированное положение, по сравнению с биологией нематод всех прочих подотрядов. Больше того, воззрение Вудхэда находится в противоречии с данными других исследователей, занимавшихся расшифровкой

цикла развития родственных *D. renale* нематод, относящихся к этому же подотряду *Diectophymata*.

В частности, нами в 1956 г. была опубликована работа по биологии *Hystrichis tricolor* Dujardin, 1845, причем было выяснено, что цикл развития этой нематоды протекает при посредстве только одного промежуточного хозяина, без участия хозяина дополнительного.

Нами по поручению Гельминтологической лаборатории АН СССР было начато изучение биологии *D. renale* в эндемическом очаге диоктофимоза, обнаруженном 24-й и 33-й союзными гельминтологическими экспедициями (3) в Кызыл-Ординской обл. КазССР.

Работы велись на берегах озера Байсара, в районе поселков, где интенсивность заражения собак диоктофимозом достигает высокого процента.

Особое внимание в работе при проведении исследований было обращено на сборы и изучение олигохет, как на наиболее вероятных промежуточных хозяев *D. renale*. О роли олигохет в биологии диоктофимат нами уже сообщалось ранее (2).

При массовых вскрытиях широко распространенного в указанной местности вида олигохет *Lumbriculus variegatus* (сем. *Lumbriculidae*) нам удалось обнаружить два типа личинок нематод, имеющих морфологические признаки диоктофимат; строение одного из них было очень близко к личинкам IV стадии *D. renale*, описанным Вудхэдом из рыб. Личинка второго типа характеризовалась наличием чехлика (линька). Из этого можно было предположить, что второй тип личинок, обнаруженных нами у *L. variegatus*, представляет собой личинку III стадии *D. renale*. Оба типа личинок локализовались у олигохет в просвете брюшного кровеносного сосуда. Аналогичную локализацию, как известно, имеют личинки III и IV стадий нематоды *Hystrichis tricolor*, относящейся также к подотряду *Diectophymata* (4).

Упомянутых личинок, найденных нами у олигохет, мы считаем личинками *D. renale* III и IV стадии, причем последнюю — инвазионной для дефинитивного хозяина. (Этот вывод проверяется нами экспериментально.)

Таким образом, к настоящему времени в онтогенезе *D. renale* известны личинки I, III и IV стадий. Личинка III стадии, в нашем представлении, обладает типичной нематодной структурой и абсолютно не имеет сходства с личинками гордиид, как это полагает Вудхэд. Критический анализ воззрений Вудхэда на биологию *D. renale* был проведен нами в 1958 г. (2). Мы отрицаем положение Вудхэда, будто бы личинки II и III стадий *D. renale* характеризуются гордиидным типом строения, и считаем, что Вудхэд находил у бранхиобделлид не личинок *D. renale*, а типичных личинок представителей сем. *Gordiidae*.

В конечном итоге биологический цикл *D. renale* вырисовывается в следующем виде. В яйце в течение длительного срока развивается личинка I стадии, которая не линяет и неспособна вылупляться из яйца во внешней среде. Зрелые яйца заглатываются олигохетами, причем, в кишечнике последних личинка *D. renale* выходит из яйца и проникает в кровеносные сосуды, где развитие нематоды заканчивается формированием личинки IV стадии. Другими словами, мы полагаем, что в теле промежуточного хозяина (олигохета) личинка *D. renale* претерпевает три линьки.

В дальнейшем олигохеты, инвазированные личинками *D. renale*, могут быть заглочены непосредственно дефинитивным хозяином — млекопитающим, в организме которого сформируется половозрелая *D. renale*.

В случае же, если инвазированные олигохеты будут заглочены рыбой, то личинки *D. renale*, хотя и проникают в тело этих хозяев, однако развитие личинок приостановится, — поскольку рыбы являются не дефинитивными, а резервуарными хозяевами *D. renale*. Само собою разумеется, что дефинитивные хозяева — млекопитающие — имеют возможность заразиться диоктофимозом и путем поедания рыб, инвазированных личинками этих нематод.

Таким образом цикл развития *D. renale*, с нашей точки зрения, в противовес мнению Вудхэда, свидетельствует о том, что в биологическом отношении представители подотряда *Diostophymata* не являются исключением, а характеризуются закономерностями, общими и для всех других нематод.

Гельминтологическая лаборатория
Академии наук СССР

Поступило
11 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. М. Карманова, ДАН, 111, № 1 (1956). ² Е. М. Карманова, Работы по гельминтологии к 80-летию академика К. И. Скрябина, 1958. ³ К. И. Скрябин, Тр. Гсс. инст. exper. ветеринарии, 4, в. 2, 130 (1927). ⁴ E. G. Balbiani, J. Anat. et Physiol. Paris, 7, 1870. ⁵ I. Ciurea, C. R. Soc. Biol., 85, 532 (1921). ⁶ A. E. Woodhead, Trans. Am. Micr. Soc., 69, № 1 (1950).

Г. А. ШТЕЙН

**К ВОПРОСУ О ЖИЗНЕННОМ ЦИКЛЕ И УСЛОВИЯХ ОБИТАНИЯ
НЕМАТОДЫ RHABDOCHONA DENUDATA (DUJARDIN, 1845)**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 11 V 1959)

В полости тела личинок поденок *Heptagenia* sp. и *Ephemerella* sp. из оз. Сямозеро (Карельская АССР) летом 1954—1955 гг. были обнаружены спирально свернутые личинки нематод длиной от 1,5 до 3 мм. Личинки имели следующее строение. Терминально расположенное ротовое отверстие снабжено двумя губами и ведет в конусовидную ротовую капсулу. Вдоль последней проходят утолщения, заканчивающиеся заостренными зубчиками. Пищевод умеренной длины и состоит из двух различных частей — трубчатой передней и мускулистой задней. Длина передней части пищевода 0,0396—0,0902 мм, длина задней части 0,0990—0,2046 мм. Ширина тела на границе передней и задней частей пищевода 0,0374—0,0963 мм. Кишечная трубка заканчивается анальным отверстием на расстоянии 0,0462—0,1320 мм от конически заостренного заднего конца. Кутикула гладкая или с легкой поперечной складчатостью (возможно, что складчатость является результатом фиксации). У некоторых личинок начинается закладка половых органов и благодаря этому можно отличить самцов с зачатком спикюлы и простыми пре- и постанальными сосочками (рис. 1). По морфологическим признакам паразиты поденок были определены как личиночная стадия *Rhabdochona denudata* (подотряд *Spirurata*), паразитирующей во взрослом состоянии в кишечнике различных рыб. Косвенным подтверждением правильности определения служит широкое распространение *R. denudata* в сямозерских рыбах: в гольце (23,1%), уклее (13,3%), язе (8,3%), карельском малощетинковом сиге (6,6%), ельце (6,6%), ерше (4,5%), леще (3,3%).

Промежуточные хозяева *R. denudata* для СССР до сих пор не были известны. В США в качестве экспериментального промежуточного хозяина *Rhabdochona* sp. описана личинка поденки *Hexagenia* sp.⁽¹⁾

В условиях Сямозера значение *Heptagenia* и *Ephemerella* как промежуточных хозяев *R. denudata*, по-видимому, неодинаково. Об этом свидетельствует различная экстенсивность и интенсивность заражения поденок: *Heptagenia* заражена на 21,8% (при максимальной интенсивности, равной 36 экземпляров нематод на поденку), *Ephemerella* — на 1,9% (максимальная интенсивность равна 4%).

Различные участки озера отличались по заражению поденок личинками нематод. В зависимости от места сбора материала экстенсивность заражения *Heptagenia* варьировала от 0 до 47,3%. Во всех случаях поденки собирались на литорали на нижней поверхности камней. Как было установлено, в отличие от других паразитов, характер заражения поденок личинками нематод находится в прямой зависимости от силы прибоя в данном участке озера. Позднее мы пришли к выводу, что на личинки *R. denudata*, видимо, оказывает влияние не движение воды само по себе (на нижней поверхности камней, где обитают личинки поденок, оно мало сказывается), а повышенное содержание кислорода и пониженные температуры, характерные для зоны прибоя. С этой точки зрения становится понятным отсут-

вие заражения поденок *R. denudata* в мелководных затишных и хорошо прогреваемых солнцем бухтах и высокая степень заражения (как экстенсивность, так и интенсивность) на каменистой литорали, подвергающейся постоянному действию прибоя.

Зависимость заражения хозяев *R. denudata* от скорости течения неоднократно отмечалась при исследовании паразитов рыб (²⁻⁴). По мере увеличения скорости течения в водоеме возрастают экстенсивность и интенсивность заражения рыб нематодами *Rhabdochona denudata*. В Сямозере *R. denudata* в рыбах встречается преимущественно в северных частях, где скапливается влияние впадающих в озеро рек, а также у истоков р. Сянги, вытекающей из Сямозера в Вагатозеро. В то же время в таких озерах Сямозерской группы, как Шотозеро и Вагатозеро, в которых проточность особенно хорошо выражена, этот паразит в рыбах встречается хотя и в небольших количествах, но зато по всему озеру.

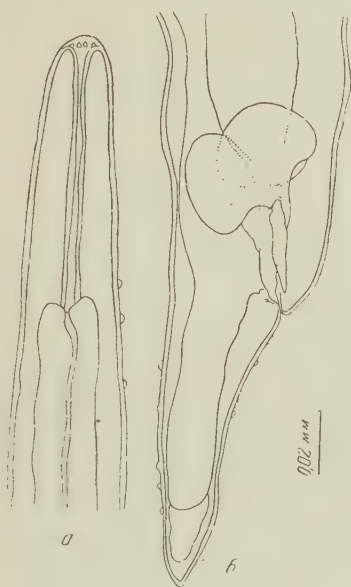


Рис. 1. Личинка *Rhabdochona denudata* из полости тела поденки. *a* — передний конец *R. denudata* из полости тела *Heptagenia*, *b* — задний конец самца *R. denudata* из полости тела *Heptagenia*

Мы выражаем глубокую благодарность С. С. Шульману за предоставление сведений по паразитам рыб Сямозерской группы озер.

Институт цитологии
Академии наук СССР

Поступило
28 IV 1959

Кончезерская агробиологическая
станция Петрозаводского
государственного университета

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. U. Gustafson, J. Parasitol., 25, 6, suppl. (1939). ² В. О. Захваткін, Наукові зап. Львівськ. наук. природ. муз. АН УРСР, 1 (1951). ³ В. О. Захваткін, О. П. Кулаківська, Наукові зап. Львівськ. наук. природ. муз. АН УРСР, 1 (1951). ⁴ Е. С. Кудрявцева, Тр. Лен. общ. естествоисп., 73, 4 (1957).

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Том 127

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

I. МАТЕМАТИКА

- В. И. Близникас.** К теории кривых метрического пространства линейных элементов 9
- М. И. Граев.** О неприводимых унитарных представлениях некоторых классов вещественных простых групп Ли 13
- Е. Б. Дынкин.** Естественная топология и эксцессивные функции, связанные с марковским процессом 17
- В. М. Иванова и А. А. Иванов.** Пространства смежности и бикompактные расширения топологических пространств 20
- В. И. Ильин.** Разрешимость смешанной задачи для гиперболического и параболического уравнений в произвольном нормальном цилиндре 23
- А. С. Калашников.** Построение обобщенных решений квазилинейных уравнений первого порядка без условия выпуклости как пределов решений параболических уравнений с малым параметром 27
- М. М. Лаврентьев.** Об интегральных уравнениях первого рода 31
- С. Н. Слугин.** Двусторонняя оценка решения линейного функционального уравнения 34
- М. З. Соломяк.** Аналитичность полугруппы, порожденной эллиптическим оператором в пространствах L_p 37
- К. М. Фишман.** К вопросу о линейных преобразованиях аналитических пространств 40
- Ю. И. Янов и А. А. Мучник.** О существовании k -значных замкнутых классов, не имеющих конечного базиса 44
- К. М. Белов.** Об однозначной определенности поверхностей положительной кривизны с краем 239
- Ю. Л. Васильев.** Минимальные контактные схемы для булевых функций четырех переменных 242
- А. Г. Витушкин.** Пример множества положительной длины, но нулевой аналитической емкости 246
- И. М. Гельфанд и М. И. Граев.** О разложении представлений группы Лоренца в пространствах функций, заданных на симметрических пространствах, на неприводимые представления 250
- Н. В. Ефимов и С. Б. Стечкин.** Опорные свойства множеств в банаховых пространствах и чебышевские множества 254
- А. И. Мальцев.** О малых моделях 258
- В. Л. Мурский.** Об эквивалентных преобразованиях контактных схем 262
- В. Я. Пан.** Некоторые схемы для вычисления многочленов с вещественными коэффициентами 266
- С. А. Русаков.** О подгруппах сильно P -разрешимых и сильно P -отделимых групп 270
- С. С. Рышков.** О k -регулярных вложениях 272
- Т. Б. Соломяк.** Решение первой краевой задачи для квазилинейных уравнений эллиптического типа, содержащих степенные нелинейности 274
- К. С. Сицлард.** О распространении теоремы Фату на один класс непрерывных отображений 278
- Б. А. Трахтенброт.** Асимптотическая оценка сложности логических сетей с памятью 281
- Ю. Ю. Трохимчук.** Об условиях монотонности 285
- А. И. Вольперт.** О первой краевой задаче для эллиптических систем дифференциальных уравнений 487
- И. М. Гельфанд и И. И. Пятацкий-Шапиро.** Об одной теореме Пуанкаре 490
- П. А. Гольберг.** Холловские θ -базы конечных групп 494
- А. А. Дезин.** Об одной специальной системе уравнений 497
- Р. Денчев.** О задаче Дирихле для волнового уравнения 501
- В. К. Дзядык.** Обратные теоремы приближения функций в областях с угловыми особенностями 505
- С. В. Иорданский.** О решении задачи Коши для кинетического уравнения электронной плазмы 509

П. П. Коровкин. О наилучшем приближении функций класса Z_2 некоторыми линейными операторами	513	Л. М. Глускин. Полугруппы и кольца линейных преобразований	1151
Л. М. Лихтарников и В. П. Мякишев. Решение одного класса интегродифференциальных уравнений с частными производными методом Фурье	516	В. Ерохин. К теории конформных и квазиконформных отображений многосвязных областей	1155
Л. И. Розоноэр. О достаточных условиях оптимальности.	520	С. И. Зуховицкий и Г. И. Эскин. Некоторые замечания о наилучшем приближении дифференциальных уравнений полиномами	1158
В. Н. Судаков. Линейные множества с квазиинвариантной мерой	524	Т. М. Карасева. Признак ограниченности и точная оценка мультипликаторов решений уравнения Хилла	1161
С. В. Успенский. Об одной вариационной задаче Гильберта	526	М. И. Каргаполов. Некоторые вопросы теории нильпотентных и разрешимых групп	1164
Д. К. Фаддеев и А. И. Скопин. К доказательству одной теоремы Кавада	529	В. Н. Лагунов. О наибольшем шаре, вложенном в замкнутую поверхность	1167
В. А. Волконский. Аддитивные функционалы от марковских процессов	735	Г. Пестов и В. Ионин. О наибольшем круге, вложенном в замкнутую кривую	1170
А. И. Вольперт. Граничные задачи для эллиптических систем дифференциальных уравнений высшего порядка на плоскости	739	А. Д. Тайманов. О классе моделей, замкнутом относительно прямого произведения	1173
В. И. Лебедев. Метод сеток при второй краевой задаче для уравнения Пуассона	742	С. Н. Черников. Некоторые классы групп с условиями конечности	1176
К. А. Михайлова. Проблема вхождения для свободных произведений групп	746	А. А. Шаршанов. Обобщение теоремы Флоке на нелинейные уравнения	1179
П. С. Новиков. О периодических группах	749		
В. М. Солодов. О вычислении кратных интегралов	753	II. МЕХАНИКА	
В. П. Хавин. О скорости роста функций класса H_p и об умножении интегралов типа Коши — Стильтеса	757	Г. И. Баренблатт. О равновесных трещинах, образующихся при хрупком разрушении	47
С. Д. Эйдельман. О задаче Коши для параболических систем с растущими коэффициентами	760	Н. Н. Моисеев. К теории упругих колебаний тела с жидкостью	51
Б. Б. Венков. Об алгебрах когомологий некоторых классифицирующих пространств	943	В. А. Скрипкин. Алгебраические интегралы для автомодельных движений идеальной среды в релятивистском случае	287
А. Е. Гельман. Теоремы о неявных абстрактных функциях и вопросы устойчивости для операторных уравнений	945		
В. Н. Гольдберг. О нелинейных смешанных задачах для уравнений гиперболического типа	949	III. ГИДРОМЕХАНИКА	
И. И. Данилюк. О задаче с косою производной для общей квазилинейной эллиптической системы первого порядка	953	Г. Я. Галкин. К теории ударных волн	55
Б. М. Макаров. О проблеме моментов в некоторых функциональных пространствах	957	Я. М. Котляр. Об одной возможности получения в замкнутой форме точных интегралов уравнения Рейнольдса	59
Ю. И. Неймарк. О допустимости линеаризации при исследовании устойчивости	961	С. С. Войт. О распространении приливных волн на поверхности вращающейся жидкости при наличии границ	764
В. А. Плисс. О числе периодических решений уравнения с полиномиальной правой частью	965	В. И. Давыдов. К статистической динамике несжимаемой турбулентной жидкости.	768
А. В. Погорелов. Одна теорема о бесконечно малых изгибаниях общих выпуклых поверхностей	969	Р. И. Солоухин и М. Е. Топчийн. Исследование шлейфа спиновой детонации	772
З. И. Рехлицкий. Признаки ограниченности решений дифференциальных уравнений с непрерывным запаздыванием аргумента в банаховом пространстве	971	Л. В. Черкесов. Развитие поверхностных волн, возникающих от периодических перемещающихся давлений	774
В. А. Скворцов. Взаимоотношение между общим интегралом Данжуа и тотализацией $(T_{2S})_0$	975	Б. И. Давыдов. К статистической теории турбулентности.	980
В. А. Топоногов. Римановы пространства, содержащие прямые линии.	977	С. А. Регирер. Нестационарная задача магнитной гидродинамики для полупространства	983
		Ф. И. Франкль. Об одной возможной системе уравнений релятивистской газодинамики с учетом излучения и поглощения света	987
		Д. В. Шарикадзе. Автомодельные движения и точечный взрыв в магнитной газодинамике при бесконечной проводимости газа	1183

IV. ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

- Д. Д. Ивлев. Об изотропном упрочнении пластических тел 777
- Б. А. Друянов. Предельное равновесие пластически неоднородного клина. 990

V. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- А. Я. Повзнер и И. В. Сухаревский. Интегральные уравнения второго рода для задач дифракции на бесконечно тонком экране 291

VI. ФИЗИКА

- А. А. Зайцев и М. Я. Васильева. Исследование формирования подвижных слоев методом возмущений 63
- Ж. Такибаев. О роли антинуклонов и мезонов во вторичных взаимодействиях в области высоких энергий 67
- Н. М. Плакида. Спектр элементарных возбуждений неидеального бозегаза 295
- В. Н. Дмитриев, Л. В. Драпчинский, К. А. Петржак и Ю. Ф. Ремаков. Энергетическое распределение осколков тройного деления ядер урана под действием нейтронов 531
- Е. А. Жураковский и Э. Е. Вайнштейн. Рентгеновские K -спектры поглощения ванадия в некоторых гидратах, карбидах, нитридах и боридах 534
- Б. В. Медведев и М. К. Поливанов. Спектральное условие как способ перенормировки 537
- Ф. С. Файзулов, Н. Н. Соболев и Е. М. Кудрявцев. Температура азота и воздуха за ударной волной 541
- Г. Е. Велюхов, А. Н. Прокофьев и С. В. Старобудиев. Исследование реакций $F^{19}(nd)O^{18}$ и $P^{31}(nd)Si^{30}$ при энергии нейтронов 14,1 Мэв 781
- Ю. В. Горюнов, Н. В. Перлов и П. А. Ребиндер. Адсорбционное понижение прочности и хрупкое разрушение монокристаллов цинка и кадмия 784
- Л. А. Грибов. Измененная схема вычисления интенсивностей и поляризаций в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул 788
- Э. А. Канер и Ф. Г. Басс. К статистической теории распространения радиоволн над идеально проводящей плоскостью 792
- А. М. Балдин и Б. Б. Гогогов. Проверка дисперсионных соотношений для фоторождения π -мезонов 993
- И. Б. Боровский и В. В. Шмидт. Исследование температурной зависимости тонкой структуры основного K -края поглощения Fe 997
- В. Н. Жигулев и Е. А. Ромишевский. О взаимодействии потоков проводящей среды с магнитным полем Земли
- В. М. Брейтман. Метод приближенного расчета ионных оптических систем с учетом пространственного заряда посредством моделирования в трехмерной электролитической ванне 1187

- А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович и А. М. Саржевский. О поляризации флуоресценции сложных молекул со спектрами, не подчиняющимися правилу зеркальной симметрии 1191
- В. А. Фок и Ф. М. Куни. О введении «гасящей» функции в дисперсионные соотношения 1195

VII. ГЕОФИЗИКА

- В. А. Бурков и М. Н. Кошляков. О динамическом балансе в поле глубинных течений Тихого океана 70
- Ю. А. Иванов. О сезонной изменчивости Антарктического циркумполярного течения 74
- В. И. Красовский, И. С. Шкловский, Ю. И. Гальперин и Е. М. Светлицкий. Обнаружение в верхней атмосфере с помощью третьего спутника электронов с энергией около 10 кэв. 78
- А. П. Никольский. Солнечные протоны как причина утренних и ночных магнитных возмущений в высоких широтах 82
- В. И. Арабаджи. Об электрических свойствах грозовых осадков 298
- Б. А. Тареев. О свободной конвекции в глубоководных впадинах океанов 1005

VIII. ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- В. С. Иванова. Новая закономерность усталостного разрушения металлов 86
- Н. А. Кротова, Л. П. Морозова и Г. А. Соколова. Механические характеристики адгезии полимеров 302
- В. И. Саргак и Р. И. Энтин. О релаксационных процессах при отдыхе и низком отпуске закаленной стали 306
- М. А. Тылкина, Р. В. Кирилenco и Е. М. Савицкий. Диаграмма рекристаллизации гафния 310
- Л. А. Фейгин. Об искажениях решетки графита в процессе механического диспергирования 313
- С. Б. Иоффе, Н. М. Двичко, И. А. Прокофьева и В. М. Соболев. Наблюдение хромосферы на диске и на краю Солнца в излучении K -линии ионизованного кальция с помощью интерференционно-поляризационного фильтра 796
- В. А. Золотов и А. И. Курочкин. Дегидратация гипса в ультразвуковом поле 1009
- И. И. Абкевич. Распределение медленных ловушек на поверхности германия и кремния по временам релаксации 1199
- Л. Д. Дудкин. К вопросу об образовании полупроводниковых фаз в системах с переходными металлами 1203
- А. И. Лукомская. Приближенный анализ напряженного состояния резиновых образцов, испытываемых на разрыв различными методами 1207
- Н. М. Ростовцев. О роли кавитации при ультразвуковой обработке твердых тел 1210

IX. ТЕПЛОТЕХНИКА

- М. А. Стырикович и И. Л. Мостинский. О влиянии неравномерности обогрева периметра трубы на величину критических тепловых потоков

316

X. ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

- А. Д. Таланцев. Об анализе потенциально-импульсных схем при помощи специальных операторов перехода

320

XI. ЭНЕРГЕТИКА

- Д. М. Гробман и Ю. И. Смирнов. Экономичное распределение нагрузок суточного графика для электростанций смешанной энергосистемы

545

XII. ХИМИЯ

- И. Ф. Бельский и Н. И. Шуйкин. Каталитическая изомеризация δ -оксидов (тетрагидропиранов) в алифатические карбонильные соединения

91

- А. Н. Башкиров, М. М. Потарин и В. В. Камзолкин. Синтез высших кетонов методом жидкофазного окисления спиртов

93

- В. Р. Лонгворт, П. Г. Плеш и П. П. Рутерфорд. Механизм катионной полимеризаций под влиянием галлоидометаллов

97

- А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев и Е. Б. Людвиг. К вопросу о механизме иницирования катионной полимеризации в присутствии галогенидов металлов

100

- Н. А. Измайллов. Единая шкала кислотности

104

- Т. А. Кудрявцева, Н. М. Чирков и Н. К. Кочетков. Кинетика реакции нуклеофильного замещения хлора в фенил-3-хлорвинилкетоне

108

- Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров и М. Г. Кузьмин. Циклопропаны и циклобутаны. О разложении алкилтетрагидропиридазинов

111

- А. Н. Несмеянов, Л. А. Казицына, И. Ф. Луценко и Г. А. Руденко. Спектроскопическое исследование α -металлированных альдегидов и кетонов и винилата лития

115

- А. В. Николаев и Н. М. Синицын. Экстракция нитрозонитрата рутения эфирами бутилфосфиновых кислот

117

- В. И. Спицын, Л. Н. Комиссарова и З. А. Владимирова. Вольфраматы циркония и гафния

120

- А. Е. Агрономов, А. А. Баландин и Ю. С. Мардашев. Сравнение кинетических относительных адсорбционных коэффициентов с относительными адсорбционными коэффициентами, определенными по уравнению БЭТ

325

- П. В. Зимаков и Л. И. Коган. О механизме образования альдегидов при дегидрохлорировании низших алкиленхлоргидринов

329

- Л. А. Казицына, Б. В. Локшин и Ник. А. Несмеянов. Инфракрасные спектры ферроценов. К вопросу о взаимном влиянии заместителей в молекуле ферроцена

333

- И. Л. Кнунянц, Э. Г. Быховская и В. Н. Фросин. Взаимодействие ф-олефинов с гидроксиламином

337

- М. Ю. Лукина, С. В. Зотова и Б. А. Казанский. Каталитические превращения алкилциклопропанов в присутствии платины и палладия, нанесенных на бензольный активированный уголь

341

- А. Н. Несмеянов, Ш. А. Карапетян, Е. И. Васильева и Р. Х. Фрейдлина. Разделение и свойства высших α , α , ω -тетрахлоралканов

345

- Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов и Б. Г. Затева. К вопросу о взаимодействии фенил-радикалов с бензолом

347

- Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская и Цао И. Присоединение силанов к непредельным соединениям в присутствии пентакарбонилла железа

352

- Д. М. Чижиков и В. П. Счастливый. Поведение окиси цинка в расплавах оксидов

356

- Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский. Гидрогенолиз фурановых карбонилсодержащих соединений. Превращение алкилацилфуранов в шестичленные карбоциклические соединения

359

- Е. К. Акопов и А. Г. Бергман. Комплексообразование и фазовые превращения в четверной взаимной системе из хлоридов и сульфатов лития, натрия и калия

549

- С. Н. Ананченко и И. В. Торгов. Новый путь синтеза стероидных соединений. Синтез Γ -гомоэквиленина и D-гомоизоквиленина

553

- А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский и Ю. И. Петров. Конфигурационные соотношения при стереоспецифическом катализе

557

- М. П. Козина и С. М. Скуратов. Энтальпии полимеризации N-замещенных лактамов

561

- М. Г. Линькова, Н. Д. Патрина и И. Л. Кнунянц. Новый метод получения пропиотиолактонов

564

- М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, В. А. Оводова и Б. А. Казанский. Каталитическая изомеризация углеводородов ряда циклобутана

567

- Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов. Диалкилнорборные кислоты и борциандилалкилы

571

- А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петрова и А. Б. Терентьев. Взаимодействие 1, 1,1-трихлорпропена с меркаптанами

575

- А. В. Николаев, С. М. Шубин и Н. М. Синицын. Экстракция азотной кислоты производными бутилфосфиновых кислот

578

- Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова и В. С. Этлис. Некоторые химические свойства фенилтитантриизопропила и его каталитическая способ-

ность при полимеризации олефинов.	581	А. В. Волохина и Г. И. Кудрявцев. Поликонденсация аминоксантовой, аминопеларгоновой и аминокундекановой ω -аминокислот в твердой фазе	1221
И. В. Танаиов, Г. Б. Сейфер и Е. А. Ионов. Ниобиевый аналог фосфорнитрилхлорида	584	Н. Н. Ворожцов мл., Г. Г. Яковсон и Т. Д. Рубина. О механизме аминирования фторхлорбензолов амидами металлов и водным аммиаком	1225
В. Т. Чернотай и Д. Г. Колесников. Олиотин — новый сердечный гликозид джута длинноплодного (<i>Corchorus olitorius</i> L.)	586	Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт и З. Ф. Кузнецова. Влияние добавок элементов второй группы периодической системы на активность алюмохромовых катализаторов ароматизации	1228
М. Г. Линькова, Н. Д. Патрина и И. Л. Кнуянц. Присоединение алкилсульфенхлоридов к производным акриловой кислоты	799	С. Б. Саввин. Фотометрическое определение тория и урана с реагентом арсенazo III	1231
Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов и Б. Г. Затеев. Исследование реакций передачи фенил-радикалов	803	А. В. Топчиев, Х. Я. Орлов и Я. М. Паушкин. Изомеризация нормальных парафиновых углеводородов состава C_{15} — C_{18} на сульфидных катализаторах	1235
А. Л. Суворов и С. С. Спасский. Сополимеризация непредельных ацильных производных бутилполитианата со стиролом	805		
Е. А. Чернышев, Ли Гуан-лиан и А. Д. Петров. Новый метод синтеза кремнийорганических ароматических мономеров	808		
С. И. Штегер, С. М. Скуратов, В. К. Даукшас и Р. Я. Левина. Теплоты горения некоторых разветвленных алканов	812		
Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский и Р. А. Караханов. Изомеризация γ -окисей в алифатические карбонильные соединения. Влияние температуры и структуры соединений	815		
Н. В. Агеев и В. Ш. Шехтман. Некоторые закономерности образования соединений рения с переходными металлами	1011		
К. А. Андрианов, В. В. Астахин. Синтез некоторых триэтилсилоксилкоксититанов	1014		
Г. Л. Гальченко, А. Н. Корнилов, Б. И. Тимофеева и С. М. Скуратов. Стандартная энтальпия образования окиси бора	1016		
Н. С. Домбровская и Е. А. Алексеева. Семикомпонентная взаимная система из 16 солей Li, Na, Rb, Tl Br, Cl, NO_3 , SO_4 в расплавах	1019		
Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Н. С. Федотов и В. А. Дорохов. Эфиры тиоборорганических кислот и некоторые их превращения	1023		
Р. Х. Фрейдлина и А. В. Беляевский. Теломеризация этилена с четыреххлористым углеродом, хлороформом и этилтрихлорацетатом в присутствии пентакарбонила железа	1027		
Я. Т. Эйдуз и Б. К. Нефедов. О каталитической деструктивной гидрополимеризации изобутиленгидродородных смесей	1029		
К. А. Андрианов и Л. И. Макарова. О синтезе двухатомных спиртов силоксанового ряда. Взаимодействие хлорметилдиметилхлорсилана и бис (хлорметил) тетраметилдидилоксана с гликолятом натрия	1213		
Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова и И. А. Перфильева. Присоединение фенилфосфина к непредельным соединениям	1217		
		ХИИ. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
		В. Л. Антоновский и И. В. Березин. Определение отношения констант скоростей отрыва метильного радикалом атомов трития <i>n</i> -гептана	124
		В. М. Вдовенко и В. А. Шербаков. Парамагнетизм радиоактивных растворов	127
		Л. Н. Гальперин, В. М. Мальцев и П. Ф. Похил. Измерение температуры пламен конденсированных систем	131
		В. И. Иванов-Омский и Б. Т. Коломиец. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора в системе InSb — GaSb	135
		Н. А. Кротова и Л. П. Морозова. Исследование диффузионных процессов в адгезии полимеров люминесцентным методом	141
		Е. Н. Харьковская, Г. К. Боресков и М. Г. Слинько. Кинетика реакции взаимодействия водорода с кислородом на платине	145
		А. Шелудко и Д. Эксерова. Об электростатическом отталкивании между диффузными электрическими слоями в двусторонних жидких пленках	149
		Г. В. Виноградов, А. А. Мамаков и В. П. Павлов. Течение аномально-вязких систем при действии двух чистых сдвигов во взаимно-перпендикулярных направлениях	362
		М. Я. Ген, М. С. Зискин и Ю. И. Петров. Исследование дисперсности аэрозоль алюминия в зависимости от условий их образования	366
		М. Т. Дмитриев и С. Я. Пшежецкий. Сенсбилизация радиационно-химической реакции на основе перезарядки ионов	369
		Г. И. Кобышев. Воздействие поверхности адсорбента на спектр люминесценции иона уранила	373
		Ш. М. Коган и В. Б. Сандомирский. К электронной теории хемосорбции на реальной поверхности полупроводника	377
		В. А. Пальм и А. О. Кыргесаар. К воп-	

росу о механизме реакции между спиртами и галогенводородными кислотами	380	И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт и Ю. Д. Кондрашев. Определение размеров ячейки катодно-поляризуемых дисперсных сплавов Pd — Au и Pd — Cu	835
И. Н. Пляксин и Р. Ш. Шафеев. Воздействие йода на флотиремость сульфидных минералов	384	Д. Н. Усачев, Н. Л. Климасенко и А. Т. Ваграмян. О механизме электролитического восстановления ионов MnO_4^- , SeO_4^{2-} , ReO_4^- при совместном выделении с хромом	838
А. А. Полякова, К. И. Зимина, А. А. Петров и Р. А. Хмельницкий. Масс-спектры и строение винилацетиленовых углеводородов	386	В. Н. Цветков и С. Я. Магарик. Оптическая анизотропия молекул изотактического полистирола	840
С. С. Уразовский. Полиморфизм и электролитические свойства карбоновых кислот в растворах	389	Г. К. Боресков и А. О. Василевич. Механизм изотопного обмена в молекулярном водороде на платиновых пленках	1033
А. Г. Аникин, Я. И. Герасимов и И. В. Гордеев. Поглощение ультравысоко-частотных колебаний в водных и спиртовых растворах солей RbCl и CsCl	589	В. И. Гольданский. Туннельные переходы между системами, описываемыми потенциальными кривыми Морзе	1037
Г. К. Боресков. Влияние смещения уровня химического потенциала электронов на активность катализаторов-полупроводников	591	Ю. П. Китаев, Г. К. Будников и А. Е. Арбузов. Полярографическое изучение стереоизомерных превращений некоторых семи- и тиосемикарбазонов в растворах	1041
Ии Шен-кан, А. Н. Праведников и С. С. Медведев. Механизм защитного действия бензольных колец при радиоллизе полистирола	595	Б. М. Козырев и А. И. Ривкинд. Парамагнитный резонанс в растворах комплексных солей меди	1044
В. П. Никольский, А. И. Парфенов и М. М. Шульц. Электродные свойства, электропроводность и химическая устойчивость стекол системы $Li_2O - La_2O_3 - SiO_2$	599	В. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарьян. Перенос энергии возбуждения и сенсбилизация растворов ароматических азосоединений	1047
А. С. Предводителей. К теории адсорбционной волны. Зависимость истощения слоя катализатора от скорости движения газа и от толщины слоя	602	Лю Шоу-жун и С. И. Жданов. О восстановлении нитрат-ионов в присутствии ионов лактана в малой концентрации	1051
Е. М. Савицкая, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс и Т. С. Колыгина. О превращении тетрациклина, сорбированного сульфокатионитом, в ангидротетрапиклин	606	А. Н. Мурин, Б. Г. Лурье и Г. Н. Шапкин. О теплотах переноса комплексов $[Cd^{++}Ag^+]$ в кристаллах $AgBr + CdBr_2$	1055
Н. Н. Сирота и Ю. И. Пашинцев. Динамические смещения атомов и коэффициенты линейного расширения арсенидов алюминия, галлия и индия	609	Е. С. Рудаков. О взаимосвязи физико-химических характеристик полярных жидкостей	1058
С. С. Уразовский и З. М. Каневская. Об электропроводности различных модификаций монохлоруксусной кислоты в неводных растворах	612	П. Я. Сивер. Взаимное влияние диффузионных потоков в многокомпонентных системах	1062
М. Ш. Ягфаров. Новый метод определения термических характеристик и тепловых эффектов на основе термографии	615	М. В. Смирнов и Н. Я. Чукреев. Окислительно-восстановительный потенциал системы Be^+/Be^{++} в расплаве хлоридов щелочных металлов	1066
Ю. П. Китаев, Г. К. Будников и А. Е. Арбузов. Полярографическое изучение таутомерии некоторых семи- и тиосемикарбазонов в растворах	818	Г. С. Ходаков и П. А. Ребиндер. Исследование тонкого диспергирования кварца и влияния добавок жидкостей на этот процесс	1070
О. Т. Малиюков и Б. Н. Финкельштейн. Протонный магнитный резонанс в гидридах титана и циркония	822	Я. С. Бобович и В. В. Перекалин. Исследование строения некоторых производных этилена и стирола методом комбинационного рассеяния света	1239
А. С. Предводителей. К теории адсорбционной волны. Зависимость между концентрацией отходящего газа и временем истощения адсорбента	825	В. И. Гольданский. Температурная зависимость скорости процессов типа обратной спонтанной предиссоциации	1242
П. А. Савинцев, В. Е. Аверничева и В. Я. Зленко. О природе контактного плавления щелочно-галлоидных кристаллов	828	А. Н. Дрёмин и П. Ф. Похил. Ширина зоны химической реакции детонационной волны тротила	1245
Н. А. Словохотова. Влияние ионизирующих излучений на структуру полиамидов	831	В. Р. Лийде. Изучение адсорбционных свойств шпинелей $CoMn_2O_4$, $MnCo_2O_4$ и окислов Mn_2O_3 и Co_2O_3	1249
		В. И. Маликин и В. В. Покидьшев. Определение относительной подвижности ионов щелочных металлов в силикатных расплавах	1253
		А. Я. Потемкин, В. И. Потапов и Д. А.	

Петров. К вопросу об изучении подвижности ионов меди в германии . . .	1256	А. К. Векуа. О фауне нижнечетвертичных млекопитающих из Ахалкалаки (Южная Грузия)	408
И. М. Пронман, В. А. Шалашов, А. Х. Брегер и Ю. А. Зубов. Распад карбидной фазы белого чугуна-цемента под действием нейтронного облучения . . .	1259	М. А. Калмыкова. О биостратиграфическом разделении морских верхнепалеозойских отложений Дарваза	411
XIV. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ			
И. И. Китайгородский и В. А. Блинов. Получение термостойкого стекла методом обогащения стекла кремнеземом	392	С. В. Младших. Ордовик Чусовского Урала	415
Б. А. Захаров, В. И. Иванов и Г. А. Крылова. Гомогенизация целлюлозы по молекулярному весу в процессе отбелки посредством активированного окисления	396	В. П. Солоненко. О сейсмическом районировании территории Монгольской Народной Республики	419
И. Н. Плаксин, В. Н. Смирнов и Л. П. Старчик. Количественный контроль продуктов обогащения бериллиевых и флюоритовых руд бомбардировкой α -лучами	618	Ю. Ф. Чемяков. Четвертичные оледенения муссонной области Дальнего Востока СССР	423
XV. ГЕОЛОГИЯ			
Г. А. Булкин. Схема районирования аллювиально-делювиальных отложений западной части Горного Крыма по их минеральным ассоциациям . .	152	А. В. Александров. Новые данные об угленосности восточной части Тунгусского бассейна	620
Г. М. Власов и В. А. Ярмолюк. Структурно-тектонические районы Камчатки	156	А. И. Анатольева и А. Д. Шелковников. О среднекембрийских красноцветных отложениях юго-западного склона Восточного Саяна	624
В. К. Голубиов и Г. И. Кедо. К находке отложений яснополянского подъяруса нижнего карбона в Черниговской опорной скважине	159	М. М. Веселовская. Новые данные о вторичных полевых шпатах в верхнепротерозойских осадочных породах . .	627
Н. И. Гриднев. Фации четвертичных отложений надводной дельты Аму-Дарьи	162	М. Н. Грамм. О красноцветных олигоценовых отложениях Кызылкумов	630
И. А. Коробков и Р. К. Макарова. К стратиграфии палеогеновых отложений низовьев Аму-Дарьи в связи с новыми находками моллюсков	166	В. И. Дронов, С. С. Караетов и Э. Я. Левен. О возрасте углей на Восточном Памире	634
Ф. С. Моисеенко. О значении малых гравитационных аномалий для поисков редкометальных месторождений в Центральном Казахстане	168	Н. Н. Карлов. О некоторых морфологических, скульптурных и петрографических особенностях ограниченных ледниковых валунов	637
В. М. Моралев. Возраст ультраосновных и щелочных пород Алданского щита	170	З. В. Кошелкина. Новые данные по стратиграфии юрских отложений, развитых в бассейнах гг. Молодо и Сюнгююдэ	641
С. В. Москалева. О возрасте и структуре массива Крака на Южном Урале	173	Ю. С. Маймин. Стратиграфия девона Уйменской впадины	645
Э. А. Северов и Э. И. Тихомирова. Кайнозойские базальты на южном склоне Монгольского Алтая	176	И. А. Марушкин. Новая находка отложений ордовика в Алайском хребте	649
В. И. Тихонов. Схема тектоники южной части п-о Камчатки	180	В. У. Петраков. Новые данные по стратиграфии кембро-ордовикских отложений бассейна р. Курейки . .	651
Ю. Ф. Чемяков. Древние поверхности денудационного выравнивания Приамурья и сопредельных территорий	184	Э. И. Раевский. К стратиграфии третичных отложений юга Сибирской платформы	655
В. И. Шевченко. Мосоловский горизонт Сталинградской области	398	Е. А. Рейтлингер. Фораминиферы пограничных слоев девона и карбона западной части Центрального Казахстана	659
Р. А. Биджиев. О четвертичной депрессии в юго-восточной части Приверхоянского краевого прогиба	402	П. В. Федоров. О чаудинских отложениях в районе мыса Идукопас . . .	663
Н. А. Богданов. Стратиграфия верхнего ордовика и нижнего силура южной части хр. Тас-хаяхтах (хр. Черского)	405	Б. М. Штемпель. Этапы развития меловой флоры Южного Приморья . . .	665
И. П. Варламов. Некоторые данные о возрасте денудационных поверхностей южной части западного склона Башкирского Урала		Р. Т. Грацианова. Морские отложения турнейского яруса в Горном Алтае	844
		Б. И. Кошечкин. Стратификация дольных осадков Таманского залива и ее связь с внутривековыми колебаниями климата	846
		Л. В. Линейкая. О конгломератах палеогена северного склона Советских Карпат	849
		А. И. Москвитин. Новые свидетельства древнейшего оледенения Русской равнины	852
		Е. И. Селиванов. К палеогеографии Таримской впадины	856
		Л. Ф. Сидоров. К вопросу о древнем оледенении Памира	860

П. В. Федоров. Некоторые новые данные об Узунларских отложениях Кавказского побережья Черного моря	862	И. А. Алексина. К характеристике золотого материала восточного побережья Среднего Каспия.	427
А. Б. Гуревич. О нижнекаменноугольных отложениях Белгород Обоянского района.	1074	А. И. Цветков, Е. П. Валяшихина и А. Д. Ласкова. Новое в термографии гиббсита.	1280
XX. ГЕОХИМИЯ			
А. И. Иванов и Л. П. Пирожников. Возраст щелочно-ультраосновных вулканогенных образований севера Сибирской платформы	1078	Н. Д. Синдеева и А. А. Годовиков. Об изоморфизме между серой и теллуром в галените.	431
И. Н. Красилова. Стратиграфия и пеллециподы верхнего силура и нижнего девона Северо-Восточного Прибалхашья	1081	XXI. ПОЧВОВЕДЕНИЕ	
В. П. Курочка. О границе между нижним кембрием и ордовиком Приднестровья	1085	М. П. Лысенко и О. С. Серышков. Некоторые новые данные о составе и свойствах погребенных почв в лесовых породах юга Украины.	669
М. Ф. Мирчинк, Н. А. Крылов, А. И. Летавин и Я. П. Маливицкий. Основные черты мезо-кайнозойского развития юга Европейской части СССР	1089	А. Ш. Галстян. Об активности ферментов и интенсивности дыхания почвы.	1099
XXII. ОКЕАНОЛОГИЯ			
Ф. С. Моисеенко. Некоторые черты глубинного строения Центрального Казахстана и размещение рудных месторождений	1092	М. В. Кленова. Взвешенные вещества северной части Атлантического океана (между Шотландией и Исландией).	435
Ф. С. Алиев. К вопросу о диагенезе глинистых пород Бакинского архипелага	1263	С. В. Бруевич и О. В. Шишкина. О палеогидрологии Черного моря в позднечетвертичное время.	673
Г. А. Булкин и В. С. Пономарь. О минеральном составе и генезисе отложений современного пляжа Западного берега Крыма.	1265	К. Н. Несис. Распределение бореальных донных животных у берегов Западного Шпицбергена.	677
В. И. Копорулин. Вторичные изменения пород угленосной толщи Чаданского месторождения Тувинского прогиба и проявления послепорского магматизма в этом районе	1269	М. Е. Виноградов. О количественном распределении глубоководного планктона Тихого океана и его связи с циркуляцией глубинных вод.	877
Е. Ф. Кутузкина. Материалы к сарматской флоре Армавира		А. В. Ильин. О некоторых чертах геоморфологии Атлантического океана к северо-западу от Англии.	881
Н. И. Семенович. Типы слоистости донных отложений Ладожского озера	1273	И. Ф. Шадрин. О возможности определения положения и скорости разрывных течений в прибрежной зоне бесприливных морей	884
XVI. ГИДРОГЕОЛОГИЯ			
А. С. Нехорошев. К вопросу о теории действия гейзеров.	1096	XXIII. ПАЛЕОНТОЛОГИЯ	
XVII. МИНЕРАЛОГИЯ			
Д. А. Минеев. Редкоземельный эпидот из пегматитов Среднего Урала	865	Ю. В. Тесленко. Некоторые закономерности распространения цикадофитов в юре Сибири.	191
XVIII. ПЕТРОГРАФИЯ			
А. С. Марфунин. Оптика субмикроскопически двойникованных кристаллов.	869	М. Ф. Нейбург. Палеоботаническое обоснование триасовых угленосных отложений Печорского бассейна	681
А. С. Остроумова. О новой находке лейцитовых пород в Закавказье	873	И. Н. Крылов. Рифейские строматолиты острова Кильдина.	888
Н. В. Логвиненко и Г. В. Карпова. Конкреционные образования таврического флиша Крыма.	1276	В. А. Сысоев. Экология хиолитов	892
XIX. ЛИТОЛОГИЯ			
А. В. Копелевич. О происхождении свинцово-цинковой минерализации в древних толщах юго-запада Русской платформы.	186	П. И. Дорофеев. Об олигоценовой флоре с. Козюлино в устье р. Томи	1103
XXIV. ЦИТОЛОГИЯ			
		Г. А. Чернов. О нижнедевонском моллюске <i>Neracynella</i> на западном склоне Полярного Урала.	1106
		М. В. Куликов. О зоогеографическом районировании северной части казанского моря.	1283
		Т. Ф. Полякова. Исследование полисахаридов при формировании пылевых зерен у традесканции.	438

XXV. ГИСТОЛОГИЯ

- И. Ш. Вайсман.** Морфологические изменения в симпатических ганглиях при травме спинного мозга. 441
- Т. М. Яковлева.** Щелочная фосфатаза макрофагов, развивающихся из лимфоцитов крови лошади *in vitro*. . . 685
- Л. Б. Берлин.** Гистологические изменения эпидермиса поросенка после обширных ожогов III степени . . 896
- В. Н. Шалумович.** Применение ультрафиолетовой и люминесцентной микроскопии к изучению структур слизистых оболочек придаточных пазух носа. 1110

XXVI. ГЕНЕТИКА

- М. Ключарева.** Развитие хромосом в зиготе ячменя Палладиум 17 . . . 444
- Н. А. Тиунова.** Глютелин семян многолетней пшеницы М-2 и ее родительских форм. 448
- Е. И. Устинова.** К изучению мужской стерильности у кукурузы. 689

XXVII. ГИДРОБИОЛОГИЯ

- А. Ф. Гунько.** О возможном способе управления кормовой базой рыб в Таганрогском заливе Азовского моря. 900
- А. Г. Родина.** Бактериопланктон зон зарослей в озерах — кормовая база водных беспозвоночных. 1286

XXVIII. МИКРОБИОЛОГИЯ

- Л. А. Галанина и П. А. Агатов.** Влияние некоторых химических соединений на образование стрептомицина штаммов ЛС-1 *Actinomyces streptomycini*. 450
- Л. Г. Азова.** О маслянокислом брожении на среде с лактатом . . . 693
- В. И. Ушакова.** Распределение витамина В₁₂ между бактериальными клетками и средой в связи со спорообразованием в культуре *Bacillus megatherium*. 903
- М. Н. Бехтерева и И. Г. Колесникова.** Непрерывный процесс ферментации *Actinomyces lavendulae* в проточной среде. 1114
- В. Н. Шапошников и Т. Б. Казанская.** Взаимосвязь между химическим составом фракций соевой муки и образованием стрептомицина у *Actinomyces streptomycini*. 1117
- Ж. А. Гар, Н. В. Евтеева и Е. И. Андреева.** О фунгицидной активности δ -изомера и смесей δ - и γ -изомеров гексахлорциклопексана. 1290

XXIX. БИОФИЗИКА

- Е. М. Белавцева.** Предотвращение изменений биологических объектов, вызванных нагревом в процессе исследования в электронном микроскопе. 453
- Н. В. Козлова.** Влияние местного фракционированного воздействия рентгеновскими лучами на течение

- регенерационного процесса поперечнополосатой мышечной ткани 1121
- С. П. Ярмоленко и Р. Г. Костяновский.** Действие метил-бис-(β -хлор-этил)-амин (HN2) на лягушек в условиях зимней спячки. 1125
- Р. Г. Костяновский и С. П. Ярмоленко.** Сравнительный анализ биологического действия ионизирующих излучений и метил-бис-(β -хлорэтил)-амин (HN2) в широком диапазоне доз. 1294

XXX. БИОХИМИЯ

- В. А. Аксенова.** Об окислительном аппарате гриба *Phytophthora infestans*. 194
- В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова.** Изучение механизма фотосенсибилизации окислительно-восстановительных реакций хлорофиллом в растворах путем измерения электропроводности 198
- Е. Сидорова.** Нарушение синтеза мочевины в организме мышей при недостаточности витамина В₆, вызванной повторным введением изоникотиноилгидразида. 202
- В. В. Юркевич.** Об отношении дрожжевых клеток к β -амилазе. 206
- Б. Ф. Ванюшин и А. Н. Белозерский.** Сравнительное изучение состава рибонуклеиновых кислот у высших растений. 455
- С. Д. Балаховский и И. В. Кузнецова.** К вопросу о физиологическом действии β -иона. Воздействие β -иона на адреналиновую гипергликемию 696
- Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский и Г. Т. Рихирева.** Образование и превращение протохлорофилла в зеленых листьях растений. 699
- А. В. Палладин, Я. В. Белик и Л. С. Крачко.** Внедрение метионина S³⁵ в белки различных структурных элементов клеток полушарий головного мозга и мозжечка. 702
- Т. Н. Годнев и Р. М. Ротфарб.** К теории образования порфириногенов в растениях. 907
- Э. Г. Горожанская.** Изменения углеводного обмена опухолей в зависимости от их устойчивости к противоопухолевым препаратам. 911
- А. А. Красновский и Е. В. Пакшина.** Фотохимические и спектральные свойства бактериовиридина зеленых серных бактерий. 913
- Д. И. Сапожников, З. М. Эйдельман, Н. В. Бажанова и О. Ф. Попова.** Торможение гидроксиламином световой реакции при превращении ксантофиллов. 1128
- П. А. Колесников и Е. И. Петроченко.** О свободных радикалах при пероксидазном окислении и фотоокислении *n*-крезола. 1297

XXXI. БОТАНИКА

- О. П. Шершукова.** Число хромосом у *Ulmus pinnato-ramosa* Dieck. et Koehne. 210

А. Н. Пономарев. Об опылении шалфея степного (<i>Salvia stepposa</i> Schost.)	917	städti persicus Borodin) при гипофизарной инъекции.	465
XXXII. МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ			
Н. А. Кохно. О скорости роста корней клена остролистного.	459	Л. В. Полежаев. Восстановление регенерационной способности конечностей у аксолотлей после облучения рентгеновскими лучами.	713
XXIII. АНАТОМИЯ РАСТЕНИЙ			
Л. А. Лебеденко. Онтогенез древесины корней и стволов некоторых представителей букоцветных.	213	Т. А. Синицына и Т. Н. Ловягина. К методике экспериментального воспроизведения атеросклероза у кроликов.	931
Л. П. Чельцова. О делении клеток при регенерации корня одуванчика.	1132	XL. ФИЗИОЛОГИЯ	
XXXIV. ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ			
И. В. Карманова. О значении конкуренции корней в семенном возобновлении травянистых сообществ таежной зоны.	706	К. С. Лобынцев. О васкуляризации скелетных мышц и ее изменении при тренировке.	469
А. Н. Пономарев. О биологической изоляции <i>Festuca sulcata</i> Hack. и <i>Festuca pseudovina</i> Hack.	710	У. Г. Гасанов. О некоторых различиях раздражительного процесса в коре при пищевых и оборонительных условных рефлексах.	717
XXXV. ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ			
Н. Н. Полунина и А. И. Свешников. Микрокиносъемка при изучении пыльцы и пыльцевых трубок некоторых амариллисовых.	217	Х. С. Коштыяц и Н. Н. Кокина. О влиянии бета-аланина и гамма-аминомасляной кислоты на периодическую электрическую активность безнервных организмов (инфузорий)	721
С. Н. Коробова. О ходе оплодотворения у кукурузы (<i>Zea mays</i> L.)	921	Б. Н. Манухи. Влияние мочевины на адреналиновый эффект сердца и сосудов.	724
XXXVI. ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ			
П. А. Генкель и Г. М. Живухина. Процесс обособления протоплазмы как вторая фаза закаливания озимых пшениц.	220	Б. Н. Манухин и Г. А. Бузников. Количественное изучение адреналина и норадреналина в надпочечниках куриного эмбриона.	934
А. М. Овеснов и А. А. Шекина. О влиянии подземных частей пырея и осота на прорастание семян луговых трав.	224	Б. И. Ходоров. Изменения силы безусловного рефлекса, как основа для образования временной нервной связи.	1308
А. Т. Мокроносов и Т. Н. Лундина. К вопросу о роли темного и светлого периодов суток в фотопериодической реакции картофеля.	924	XL. ЭМБРИОЛОГИЯ	
Н. С. Авдонин и Н. А. Колосова. О непосредственном влиянии реакции среды на растения.	1136	Л. В. Данилова. Наблюдения над формированием миотомов у зародышей овцы (<i>Ovis aries karakul</i>)	473
Т. И. Капралова. Сравнительное исследование некоторых особенностей стадийного развития красного клевера.	1140	О. Б. Шумкина. Развитие мезонефроса в зародышесвом периоде у овцы и коровы (<i>Ovis aries</i> и <i>Bos taurus</i>).	477
И. И. Туманов, О. А. Красавцев и Н. Н. Хвалин. Повышение морозостойкости березы и черной смородины до -253° путем закаливания.	1301	С. Н. Оленев. К эмбриональному гистогенезу пигментного эпителия сетчатки.	1312
XXXVII. ЗООЛОГИЯ		XLI. ПАРАЗИТОЛОГИЯ	
С. К. Арбузова. К вопросу проницаемости основания домиков баянусов (<i>Balanus improvisus</i> Darwin)	462	О. П. Кулаковская. Стадии развития цестоды <i>Bathylbothrium rectaculum</i> в организме усаца в разные сезоны года.	227
В. М. Белькович. О механизме смены окраски у белухи.	928	А. Н. Скрынник. Места обитания и зараженности спирохетами клещей <i>Ornithodoros pereensis</i> Pavl	230
Д. В. Наумов. О параллельности путей эволюции в разных классах метатегнетических кишечнополостных.	1304	Б. Р. Брускин. Гистохимическое исследование гликогена у сибирской двустки.	1315
XXXVIII. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ			
А. В. Зайцев. О состоянии гипофиза самок осетра (<i>Acipenser gulden-</i>		Е. М. Карманова. О биологическом цикле нематоды <i>Diocetophyme renale</i> (Goeze, 1782).	1317
Х		Г. А. Штейн. К вопросу о жизненном цикле и условиях обитания нематоды <i>Rhabdochana denudata</i> (Dujardin, 1845).	1320

- Абкевич И. И. VIII, 1199
 Авдонин Н. С. XXVI, 1136
 Аверичева В. Е. XIII, 828
 Агатов П. А., XXVIII, 450
 Агеев Н. В. XII, 1011
 Агрономов А. Е. XII, 325
 Азова Л. Г. XXVIII, 693
 Акопов Е. К. XII, 549
 Аксенова В. А. XXX, 194
 Александров А. В., XV, 620
 Алексеева Е. А. XII, 1019
 Алексина И. А. XIX, 427
 Алиев Ф. С. XV, 1263
 Ананченко С. Н. XII, 553
 Анатолев А. И. XV, 624
 Андреева Е. И. XXVIII, 1290
 Андрианов К. А. XII, 1014, 1213
 Аникин А. Г. XIII, 589
 Антоновский В. Л. XIII, 124
 Арабаджи В. И. VII, 298
 Арбузов А. Е. XIII, 818, 1041
 Арбузов Б. А. XII, 1217
 Арбузова К. С. XXVII, 462
 Астахин В. В. XII, 1014
 Багдасарьян Х. С. XIII, 1047
 Бажанова Н. В. XXX, 1128
 Баландин А. А. XII, 325, 557
 Балаховский С. Д. XXX, 696
 Балдин А. М. VI, 993
 Баренблатт Г. И. II, 47
 Басевич В. Я. XIII, 137
 Басс Ф. Г. VI, 792
 Башкиров А. Н. XII, 93
 Белавцева Е. М. XXIX, 453
 Белик Я. В. XXX, 702
 Белов К. М. I, 239
 Белозерский А. Н. XXX, 455
 Белькович В. М. XXXVII, 928
 Бельский И. Ф. XII, 91, 359
 Бельский И. Ф. XII, 815
 Белявский А. Б. XII, 1027
 Бергман А. Г. XII, 549
 Березин И. В. XIII, 124
 Берлин Л. Б. XXV, 896
 Бехтерева М. Н. XXVIII, 1114
 Биджиев Р. А. XV, 398
 Ближникас В. И. I, 9
 Блинов В. А. XIV, 392
 Бобинова Л. М. XII, 581
 Бобович Я. С. XIII, 1239
 Богданов Н. А. XV, 402
 Боресков Г. К. XIII, 145, 591, 1033
 Боровский И. Б. VI, 997
 Брегер А. Х. XIII, 1259
 Брейтман В. М. VI, 1187
 Бруевич С. В. XXII, 673
 Брунс Б. П. XIII, 606
 Брускин Б. Р. XLI, 1530
 Бубнов Ю. Н. XII, 571
 Будников Г. К. XIII, 818, 1041
 Бузников Г. А. XXXIX, 934
 Булкин Г. А. XV, 152, 1265
 Бурков В. А. VII, 70
 Быховская Э. Г. XII, 337
 Ваграмян А. Т. XIII, 838
 Вайнштейн Э. Е. I, 534
 Вайсман И. III, XXV, 441
 Вальяшихина Е. П. XIX, 1280
 Ванюшин Б. Ф. XXX, 455
 Варламов И. П. XV, 405
 Василевич А. О. XIII, 1033
 Васильев Ю. А. I, 242
 Васильева Е. И. XII, 345
 Васильева М. Я. VI, 63
 Вдовенко В. М. XIII, 127
 Векуа А. К. XV, 408
 Велюхов Г. Е. VI, 781
 Венков Б. Б. I, 943
 Верт Ж. Л. XIII, 835
 Веселовская М. М. XV, 627
 Виноградов Г. В. XIII, 362
 Виноградов М. Е. XXII, 877
 Винокурова Г. М. XII, 1217
 Витушкин А. Г. I, 246
 Владимиров З. А. XII, 120
 Власов Г. М. XV, 156
 Войт С. С. III, 764
 Волконский В. А. I, 735
 Волохина А. В. XII, 1221
 Вольперт А. И. I, 487, 739
 Ворожцов Н. Н. XII, 1225
 Гаврилова В. А. XXX, 198
 Галанина Л. А. XXVIII, 450
 Галин Г. Я. III, 55
 Галстян А. Ш. XXI, 1099
 Гальперин Л. Н. XIII, 131
 Гальперин Ю. И. VII, 78
 Гальченко Г. Л. XII, 1016
 Гантмахер А. Р. XII, 100
 Гар К. А. XXVIII, 1290
 Гасанов У. Г. XXXIX, 717
 Гельман А. Е. I, 945
 Гельфанд И. М. I, 250, 490
 Ген М. Я. XIII, 366
 Генкель П. А. XXXVI, 220
 Герасимов Я. И. XIII, 589
 Глушкин Л. М. I, 1151
 Говорков Б. Б. VI, 993
 Годнев Т. Н. XXX, 907
 Годовиков А. А. XX, 431
 Голубцов В. К. XV, 159
 Гольберг П. А. I, 494
 Гольданский В. И. XIII, 1037, 1242
 Гольдберг В. Н. I, 949
 Гордеев И. В. XIII, 589
 Горожанская Э. Г. XXX, 911
 Горюнов Ю. В. VI, 784
 Граев М. И. I, 13, 250
 Грамм М. Н. XV, 630
 Грацианова Р. Т. XV, 844
 Грибов Л. А. VI, 788
 Гриднев Н. И. XV, 162
 Гробман Д. М. XI, 545
 Гунько А. Ф. XXVII, 900
 Гуревич А. Б. XV, 1074
 Гуринович Г. П. VI, 1191
 Давыдов Б. И. III, 768, 980
 Данилова Л. В. XL, 473
 Данилюк И. И. I, 953
 Даукшас В. К. XII, 812
 Девишев М. И. XIII, 137
 Дезин А. А. I, 497
 Денчев Р. I, 501
 Дзядык В. К. I, 505
 Дмитриев В. Н. VI, 531
 Дмитриев М. Г. XIII, 369
 Домбровская Н. С. XII, 1019
 Дорофеев П. И. XXIII, 1103
 Дорохов В. А. XII, 1023
 Драпчинский Л. В. VI, 531
 Дремин А. Н. XIII, 1245
 Дричко Н. М. VIII, 796
 Дронов В. И. XV, 634
 Дудкин Л. Д. VIII, 1203
 Дурынов Б. А. IV, 990
 Дынкин Е. Б. I, 17
 Евстигнеев В. Б. XXX, 198
 Евтеева Н. В. XXVIII, 1290
 Эксерова Д. XIII, 149
 Ерохин В. I, 1155
 Ефимов Н. В. I, 254
 Жданов С. И. XIII, 1051
 Живухина Г. М. XXXVI, 220
 Жигулев В. Н. VI, 1001
 Жураковский Е. А. I, 534
 Зайцев А. А. VI, 63
 Зайцев А. В. XXXVIII, 465
 Затева Б. Г. XII, 347, 803
 Захаров Б. А. XIV, 396
 Зимаков П. В. XII, 329
 Зимица К. И. XIII, 386
 Зискин М. С. XIII, 366
 Зленко В. Я. XIII, 828
 Золотов В. А. VIII, 1009
 Зотова С. В. XII, 341
 Зубов Ю. А. XIII, 1259
 Зуховицкий С. И. I, 1158
 Иванов А. А. I, 20
 Иванов А. И. XV, 1078
 Иванов В. И. XIV, 396
 Иванов Ю. А. VII, 74
 Иванов-Омский В. И. XIII, 135
 Иванова В. М. I, 20
 Иванова В. С. VIII, 86
 Ивлев Д. Д. IV, 777
 Измайлов Н. А. XII, 104
 Ильин А. В. XXII, 881
 Ильин В. А. I, 23
 Ин Шен-кан, XIII, 595
 Ионин В. I, 1170
 Ионов Е. А. XII, 584
 Иорданский С. В. I, 509
 Иоффе С. Б. VIII, 796

* Первое число после фамилии и инициалов автора обозначает номер раздела по систематическому указателю, второе — страницу.

Казанская Т. Б. XXVIII, 1117
Казанский Б. А. XII, 341,
567, 1228
Казицына Л. А. XII, 115,
333
Калашников А. С. I, 27
Калмыкова М. А. XV, 411
Камзолкин В. В. XII, 93
Каневская З. М. XIII, 612
Канер Э. А. VI, 792
Капралова Т. И. XXXVI,
1140
Карпетов С. С. XV, 634
Карапетян Ш. А. XII, 345
Карасева Т. М. I, 1161
Караханов Р. А. XII, 815
Каргаполов М. И. I, 1164
Карлов Н. Н. XV, 637
Карманова Е. М. XLI, 1317
Карманова И. В. XXXIV,
706
Карпова Г. В. XVIII, 1276
Кедо Г. И. XV, 159
Кириленко Р. В. VIII, 310
Китаев Ю. П. XIII, 818, 1041
Китайгородский И. И. XIV,
392
Клабуновский Е. И. XII, 557
Кленова М. В. XXII, 435
Климасенко Н. Л. XIII, 838
Ключарева М. XXVI, 444
Кнунянц И. Л. XII, 337,
564, 799
Кобышев Г. И. XIII, 373
Коган Л. М. XII, 329
Коган Ш. М. XIII, 377
Когарко С. М. XIII, 137
Козина М. П. XII, 561
Козлова Н. В. XXIX, 1124
Козминская Т. К. XII, 1023
Козырев Б. М. XIII, 1044
Кокина Н. Н. XXXIX, 721
Колесников Д. Г. XII, 586
Колесников П. А. XXX, 1297
Колесникова И. Г. XXVIII,
1114
Коломиец Б. Т. XIII, 135
Колосова Н. А. XXXVI,
1136
Колыгина Т. С. XIII, 606
Комиссарова Л. Н. XII, 120
Кондрашев Ю. Д. XIII, 835
Копелиович А. В. XIX, 186
Копорулин В. И. XV, 1269
Корнилов А. Н. XII, 1016
Коробков И. А. XV, 166
Коробова С. Н. XXXV, 921
Коровкин П. П. I, 513
Костяновский Р. Г. XXIX,
1125, 1294
Котляр Я. М. III, 59
Кохно Н. А. XXXII, 459
Кочетков Н. К. XII, 108
Кошелкин З. В. XV, 641
Кощечкин Б. И. XV, 846
Кошляков М. Н. VII, 70
Коштоянц Х. С. XXXIX, 721
Красавцев О. А. XXXVI, 1301
Красилова И. Н. XV, 1081
Красновский А. А. XXX, 699
913
Красновский В. И. VII, 78
XII

Крачко Л. С. XXX, 702
Кронгауз В. А. XIII, 1047
Кротова Н. А. XIII, 141,
VIII, 302
Крылов И. Н. XXIII, 888
Крылов Н. А. XV, 1089
Крылова Г. А. XIV, 396
Кудрявцев Г. И. XII, 1221
Кудрявцев Е. М. VI, 451
Кудряцева Т. А. XII, 108
Кузнецова З. Ф. XII, 1228
Кузнецова И. В. XXX, 696
Кузьмин М. Г. XII, 111
Кулаковская О. П. XLI,
227
Куликов М. В. XXIII, 1283
Куни Ф. М. VI, 1195
Курочка В. П. XV, 1085
Курочкин А. И. VIII, 1009
Кутузкина Е. Ф. XV,
Кыргесаар А. О. XIII, 380
Лаврентьев М. М. I, 31
Лагунов В. Н. I, 1167
Ласкова А. Д. XIX, 1280
Латаш Л. П. XXXIX,
Лебедев В. И. I, 742
Лебеденко Л. А. XXXIII,
213
Левен Э. Я. XV, 634
Левина Р. Я. XII, 111, 812
Летавин А. И. XV, 1089
Ли Гуан-лиан, XII, 808
Линде В. Р. XIII, 1249
Линецкая Л. В. XV, 849
Линькова М. Г. XII, 564, 799
Литвин Ф. Ф. XXX, 699
Лихтарников Л. М. I, 516
Лобынцев К. С. XL, 469
Ловягина Т. Н. XXXVIII, 931
Логвиненко Н. В. XVIII, 1276
Локшин Б. В. XII, 333
Лонгворт В. Р. XII, 97
Лукина М. Ю. XII, 341, 567
Лукомская А. И. VIII, 1207
Лундина Т. Н. XXXVI, 924
Лурье Б. Г. XIII, 1055
Луценко И. Ф. XII, 115
Лысенко М. П. XXI, 669
Лю Шоу-жун, XIII, 1051
Людвиг Е. Б. XII, 100

Магарик С. Я. XIII, 840
Маймин Ю. С. XV, 645
Макаров Б. М. I, 957
Макарова Л. И. XII, 1213
Макарова Р. К. XV, 166
Малкин В. И. XIII, 1253
Маловицкий Я. П. XV, 1089
Мальцев А. И. I, 258
Мальцев В. М. XIII, 131
Малючков О. Т. XIII, 822
Мамаков А. А. XIII, 362
Манухин Б. Н. XXXIX, 724,
934

Мардашев Ю. С. XII, 325
Марушкин М. А. XV, 649
Марфунин А. С. XVIII, 869
Медведев Б. В. I, 537
Медведев С. С. XII, 100, 595
Милейковский С. А. XXXVII,
Минеева Д. А. XVII, 865

Мирчинк М. Ф. XV, 1089
Михайлов Б. М. XII, 571, 1023
Михайлова К. А. I, 746
Младших С. В. XV, 415
Моисеев Н. Н. II, 51
Моисеенко Ф. С. XV, 1092
Мокроносов А. Т. XXXVI,
924

Моралев В. М. XV, 168
Морозова Л. П. XIII, 141
Морозова Л. П. VII, 302
Москалева С. В. XV, 170
Москвитин А. И. XV, 852
Мостинский И. Л. IX, 316
Мурин А. Н. XIII, 1055
Мурский В. Л. I, 262
Мучник А. А. I, 44
Мякишев В. П. I, 516

Наумов Д. В. XXXVII, 1304
Нахапетян Л. А. XII, 567
Нейюург М. Ф. XXIII, 681
Неймарк Ю. И. I,
Несис К. Н. XXII, 677
Несмеянов А. Н. XII, 115,
345, 575
Несмеянов Ник. А. XII, 333
Нефедов Б. К. XII, 1029
Нехорошев А. С. XVI, 1096
Николаев А. В. XII, 117,
578

Никольский А. П. VII, 82
Никольский Б. П. XIII, 599
Новиков П. С. I, 749

Овеснов А. М. XXXVI, 224
Оводова В. А. XII, 567
Оленев С. Н. XL, 1312
Орлов Х. Я. XII, 1235
Остроумова А. С. XVIII, 873

Павлов В. П. XIII, 362
Пакшина Е. В. XXX, 913
Палладин А. В. XXX, 702
Пальм В. А. XIII, 380
Пан В. Я. I, 266
Парфенов А. И. XIII, 599
Патрина Н. Д. XII, 564, 799
Паушкин Я. М. XII, 1235
Пашинцев Ю. И. XIII, 609
Перекалин Б. В. XIII, 1239
Перфильева И. А. XII, 1217
Перцов Н. В. VI, 784
Пестов Г. I, 1170
Петраков В. У. XV, 651
Петржак К. А. VI, 531
Петров А. А. XIII, 386
Петров А. Д. XII, 808
Петров Д. А. XIII, 1256
Петров Ю. И. XIII, 366, XII,
557

Петрова Р. Г. XII, 575
Петроченко Е. И. XXX, 1297
Петухов Г. Г. XII, 347, 803
Пирожников Л. П. XV, 1078
Пластида Н. М. VI, 295
Плаксин И. Н. XIII, 384,
XIV, 618

Плеш П. Г. XII, 97
Плисс В. А. I, 965
Повзнер А. Я. V, 291
Погорелов А. В. I, 969

Покидышев В. В. XIII, 1253
Полежаев Л. В. XXXIX, 713
Поливанов М. К. I, 537
Полунина Н. Н. XXXV, 217
Полякова А. А. XIII, 386
Полякова Т. Ф. XXIV, 438
Пономарев А. Н. XXXIV,

710

Пономарев А. Н. XXXI, 917
Пономарь В. С. XV, 1265
Попова О. Ф. XXX, 1128
Потапов В. И. XIII, 1256
Потарин М. М. XII, 93
Потемкин А. Я. XIII, 1256
Похил П. Ф. XIII, 131, 1245
Праведников А. Н. XIII, 595
Предводителей А. С. XIII,

602, 825

Прокофьев А. Н. VI, 781
Прокофьева И. А. VIII, 796
Пронман И. М. XIII, 1259
Пшежецкий С. Я. XIII, 369
Пятецкий-Шапиро И. И. I,

490

Равский Э. И. XV, 655
Разуваев Г. А. XII, 347, 581,

799

Рейндер П. А. VI, 784, XIII,

1070

Регирер С. А. III, 983

Рейтлингер Е. А. XV, 659

Рехлицкий З. И. I, 971

Ривкинд А. И. XIII, 1044

Рихирева Г. Т. XXX, 699

Родина А. Г. XXVII, 1286

Розенгарт М. И. XII, 1228

Розенов Л. И. I, 520

Романов Ю. Ф. VI, 531

Ромишевский Е. А. VI, 1001

Ростовцев Н. М. VIII, 1210

Ротфарб Р. М. XXX, 907

Рубина Т. Д. XII, 1225

Рудаков Е. С. XIII, 1058

Руденко Г. А. XII, 115

Русаков С. А. I, 270

Рутерфорд П. П. XII, 97

Рышков С. С. I, 272

Саввин С. Б. XII, 1231

Савинцев П. А. XIII, 828

Савицкая Е. М. XIII, 606

Савицкий Е. М. VIII, 310

Сандомирский В. Б. XIII,

377

Сапожников Д. И. XXX, 1128

Саржевский А. М. VI, 1191

Саррак В. И. VIII, 306

Светлицкий Е. М. VII, 78

Свешников А. И. XXV, 217

Северов Э. А. XV, 173

Севченко А. Н. VI, 1191

Сейфер Г. Б. XII, 584

Селиванов Е. И. XV, 856

Семенович Н. И. XV, 1273

Серышков О. С. XXI, 669

Сивер П. Я. XIII, 1062

Сидоров Л. Ф. XV, 860

Сидорова Е. XXX, 202

Синдеева Н. Д. XX, 431

Синицын Н. М. XII, 117, 578

Синицына Т. А. XXXVIII, 931

Сирота Н. Н. XIII, 609

Скворцов В. А. I, 975

Скопин А. И. I, 529

Скрипкин В. А. II, 287

Скрынник А. Н. XLI, 230

Скуратов С. М. XII, 561, 812,

1016

Слепян Э. И. XXXVII,

Слинько М. Г. XIII, 145

Словохотова Н. А. XIII, 831

Случин С. Н. I, 34

Смирнов В. Н. XIV, 618

Смирнов М. В. XIII, 1066

Смирнов Ю. И. XI, 545

Соболев В. М. VIII, 796

Соболев Н. Н. VI, 541

Соколина Г. А. VIII, 302

Солодов В. М. I, 753

Соломяк М. З. I, 37

Соломяк Т. Б. I, 274

Солоненко В. П. XV, 419

Солоухин Р. И. III, 772

Спасский С. С. XII, 805

Спицын В. И. XII, 120

Стародубцев С. В. VI, 781

Старчик Л. П. XIV, 618

Стечкин С. Б. I, 254

Стырикович М. А. IX, 316

Суворов А. Л. XII, 805

Судаков В. Н. I, 524

Сухаревский И. В. V, 291

Сцилард К. С. I, 278

Счастливы В. П. XII, 356

Сысоев В. А. XXIII, 892

Тайманов А. Д. I, 1173

Такибаев Ж. VI, 67

Таланцев А. Д. X, 320

Тананаев И. В. XII, 584

Тареев Б. А. VII, 1005

Твердовский И. П. XIII, 835

Терентьев А. Б. XII, 575

Тесленко Ю. В. XXIII, 191

Тимофеев Б. И. XII, 1016

Тиунова Н. А. XXVI, 448

Тихомирова Э. И. XV, 173

Тихонов В. И. XV, 176

Топоногов В. А. I, 977

Топчиев А. В. XII, 1235

Топчийн М. Е. III, 772

Торгов И. В. XII, 553

Трахтенброт Б. А. I, 281

Трохимчук Ю. Ю. I, 285

Туманов И. И. XXXVI, 1301

Тылкина М. А. VIII, 310

Уразовский С. С. XIII, 389

612

Усачев Д. Н. XIII, 838

Успенский С. В. I, 526

Устинова Е. И. XXVI, 689

Ушакова В. И. XXVIII, 903

Фадеев Д. К. I, 529

Файзуллоев Ф. С. VI, 541

Федоров П. В. XV, 663, 862

Федотов Н. С. XII, 1023

Фейгин Л. А. VIII, 313

Финкельштейн Б. Н. XIII,

822

Фишман К. М. I, 40

Фок В. А. VI, 1195

Франкель Ф. И. III, 987

Фрейдлина Р. X. XII, 345

352, 575, 1027

Фросин В. Н. XII, 337

Хавин В. П. I, 757

Харьковская Е. Н. XIII, 145

Хвалин Н. Н. XXXVI, 1301

Хмельницкий Р. А. XIII, 386

Ходаков Г. С. XIII, 1070

Ходоров Б. И. XXXIX, 1308

Цао И XII, 352

Цветков А. И. XIX, 1280

Цветков В. Н. XIII, 840

Чельцова Л. П. XXXIII,

1132

Чемяков Ю. Ф. XV, 180, 423

Черкесов Л. В. III, 774

Черников С. Н. I, 1176

Чернобай В. Т. 586

Чернов Г. А. XXIII, 1106

Чернышев Е. А. XII, 808

Чижигов Д. М. XII, 356

Чирков Н. М. XII, 108

Чуковская Е. Ц. XII, 352

Чукреев Н. Я. XIII, 1066

Шабаров Ю. С. XII, 111

Шадрин И. Ф. XXII, 884

Шалашов В. А. XIII, 1259

Шалумович В. Н. XXV, 1110

Шапкин Г. Н. XIII, 1055

Шапошников В. Н. XXVIII,

1117

Шарикадзе Д. В. III, 1183

Шаршанов А. А. I, 1179

Шафеев Р. III, XIII, 384

Шевченко В. И. XV, 184

Шелковников А. Д. XV, 624

Шелудко А. XIII, 149

Шершукова О. П. XXI, 210

Шехтман В. III, XII, 1011

Шишкина О. В. XXII, 673

Шкловский И. С. VII, 78

Шмидт В. В. VI, 997

Штейн Г. А. XLI, 1320

Штемпель Б. М. XV, 665

Штегер С. М. XII, 812

Шубина С. М. XII, 578

Шуйкин Н. И. XII, 91, 359,

815

Шульц М. М. XIII, 599

Шумкина О. Б. XL, 477

Щекина А. А. XXXVI, 224

Щербаков В. А. XIII, 127

Эйдельман З. М. XXX, 1128

Эйдельман С. Д. I, 760

Эйдус Я. Т. XII, 1029

Энтин Р. И. VIII, 306

Эскин Г. И. I, 1158

Этлис В. С. XII, 581

Юркевич В. В. XXX, 206

Ягфаров М. III, XIII, 615

Якобсон Г. Г. XII, 1225

Яковлева Т. М. XXV, 685

Янов Ю. И. I, 44

Ярмолюк В. А. XV, 156

Ярмоненко С. П. XXXIX, 1125,

1294

Яхонтова Л. Ф. XIII, 606

